

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/024212

International filing date: 26 December 2005 (26.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-381155  
Filing date: 28 December 2004 (28.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 February 2006 (02.02.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 8 1 1 5 5

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

J P 2 0 0 4 - 3 8 1 1 5 5

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社半導体エネルギー研究所

2 0 0 6 年 1 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



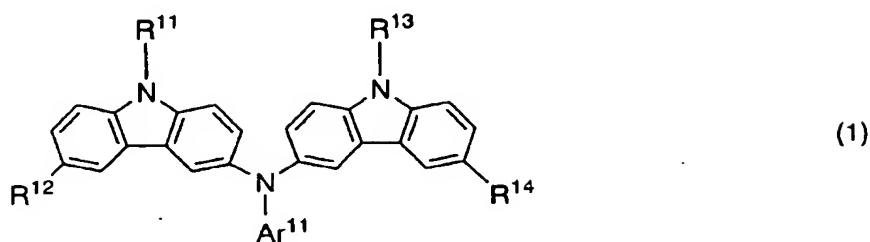
【書類名】	特許願
【整理番号】	P008464
【提出日】	平成16年12月28日
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	中島 晴恵
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	熊木 大介
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	小島 久味
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
【氏名】	瀬尾 哲史
【特許出願人】	
【識別番号】	000153878
【氏名又は名称】	株式会社半導体エネルギー研究所
【代表者】	山崎 舜平
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	002543
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面
【物件名】	要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

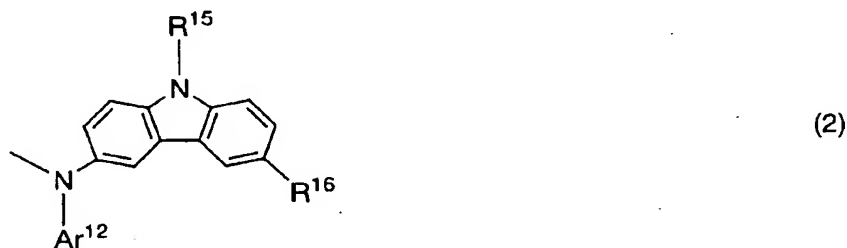
一般式 (1) で示されるカルバゾール誘導体。

【化 1】



(式中、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{11}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{12}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表し、 $R^{14}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、一般式(2)で示される置換基において、 $R^{15}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{12}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{16}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【化 2】



【請求項 2】

請求項 1 において、 $R^{11}$ および $R^{13}$ のどちらか一方は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 3】

請求項 1 において、 $R^{11}$ および $R^{13}$ のどちらか一方は、フェニル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 4】

請求項 1 において、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 5】

請求項 1 において、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、フェニル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項において、 $R^{12}$ は、水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ピフェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項において、 $R^{14}$  は水素、 $t$ -ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項において、 $R^{14}$  は一般式 (2) で示される置換基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 9】

請求項 8 において、 $R^{15}$  は、炭素数 6 ～ 25 のアリール基または炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

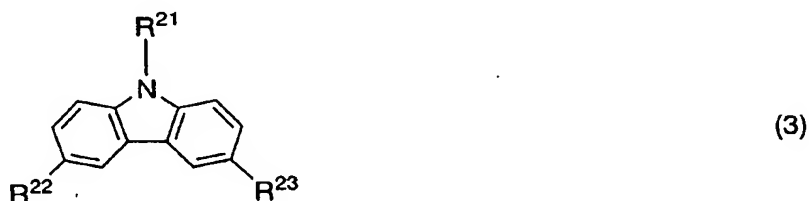
【請求項 10】

請求項 8 または請求項 9 において、 $R^{16}$  は水素、 $t$ -ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 11】

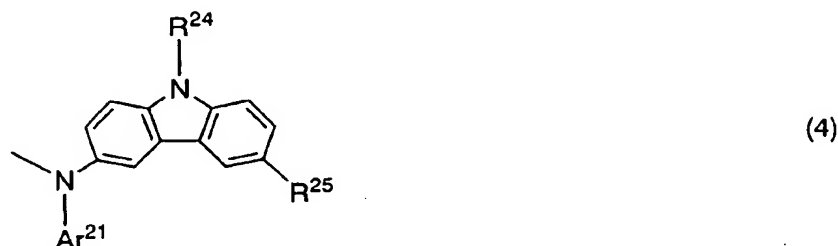
一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体。

【化 3】



(式中、 $R^{21}$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $R^{22}$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基のいずれかを表し、 $R^{23}$  は、一般式 (4) で示される置換基を表し、一般式 (4) で示される置換基において、 $R^{24}$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{21}$  は、炭素数 6 ～ 25 のアリール基、炭素数 5 ～ 9 のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{25}$  は、水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基のいずれかを表す。)

【化 4】



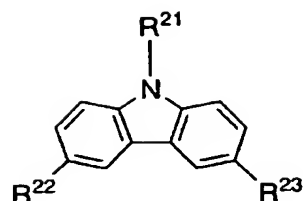
【請求項 12】

請求項 11 において、 $R^{22}$  は、水素、 $t$ -ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項 13】

一般式 (3) で示されるカルバゾール誘導体。

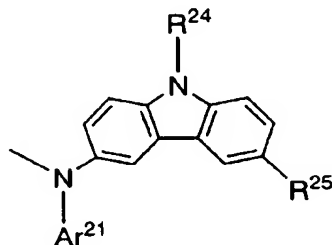
【化5】



(3)

(式中、 $R^{21}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、一般式(4)で示される置換基を表し、一般式(4)で示される置換基において、 $R^{24}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{25}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【化6】



(4)

【請求項14】

請求項13において、 $R^{25}$ は、水素、t-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項15】

請求項11乃至請求項14のいずれか一項において、 $R^{24}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項16】

請求項11乃至請求項14のいずれか一項において、 $R^{24}$ は、フェニル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項17】

請求項11乃至請求項16のいずれか一項において、 $R^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

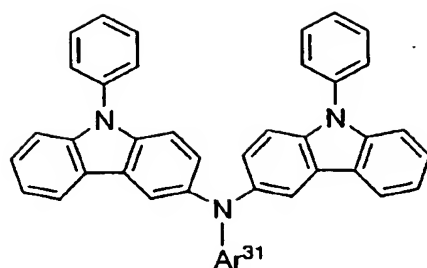
【請求項18】

請求項11乃至請求項16のいずれか一項において、 $R^{21}$ は、フェニル基であることを特徴とするカルバゾール誘導体。

【請求項19】

一般式(5)で示されるカルバゾール誘導体。

【化 7】



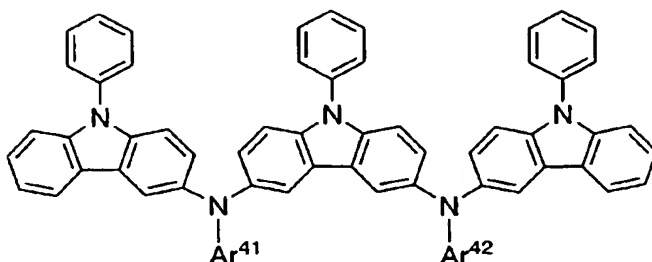
(5)

(式中、 $\text{Ar}^{31}$ は、フェニル基またはナフチル基を表す。)

【請求項 20】

一般式 (6) で示されるカルバゾール誘導体。

【化 8】



(6)

(式中、 $\text{Ar}^{41}$ および $\text{Ar}^{42}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、フェニル基またはナフチル基を表す。)

【請求項 21】

一対の電極間に発光物質を含む層を有し、前記発光物質を含む層は、請求項 1 乃至請求項 20 のいずれか一項に記載のカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 22】

請求項 21 において、前記カルバゾール誘導体は、前記一対の電極のうち陽極として機能する電極と接する層に含まれていることを特徴とする発光素子。

【請求項 23】

請求項 21 において、前記カルバゾール誘導体は、前記一対の電極のうち陽極として機能する電極と、前記発光物質を含む層のうち発光機能を担う層との間に含まれていることを特徴とする発光素子。

【請求項 24】

請求項 21 において、前記カルバゾール誘導体は、前記発光物質を含む層のうち発光機能を担う層に含まれていることを特徴とする発光素子。

【請求項 25】

請求項 21 乃至請求項 24 のいずれか一項に記載の発光素子を有する発光装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】カルバゾール誘導体およびカルバゾール誘導体を用いた発光素子、並びに発光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、カルバゾール誘導体に関する。また、一対の電極と、電界を加えることで発光が得られる発光物質を含む層と、を有する発光素子に関する。また、このような発光素子を有する発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発光材料を用いた発光素子は、薄型軽量、高速応答性、直流低電圧駆動などの特徴を有しており、次世代のフラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。また、発光素子をマトリクス状に配置した発光装置は、従来の液晶表示装置と比較して、視野角が広く視認性が優れる点に優位性があると言われている。

【0003】

発光素子の発光機構は、一対の電極間に発光層を挟んで電圧を印加することにより、陰極から注入された電子および陽極から注入された正孔が発光層の発光中心で再結合して分子励起子を形成し、その分子励起子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光するといわれている。励起状態には一重項励起と三重項励起が知られ、発光はどちらの励起状態を経ても可能であると考えられている。

【0004】

このような発光素子に関しては、その素子特性を向上させる上で、材料に依存した問題が多く、これらを克服するために素子構造の改良や材料開発等が行われている。

【0005】

発光物質を含む層に用いられる材料の一例として、光導電性に優れたカルバゾール骨格を有する材料（カルバゾール誘導体）が挙げられる。具体的には、1, 3, 5-トリス[4-(N-カルバゾリル)フェニル]ベンゼン（略称：TCBP）が挙げられる（特許文献1参照）。

【特許文献1】特許第3210481号公報

【0006】

TCBPは、正孔輸送層を形成するための材料として提案されている。しかし、カルバゾール骨格を有する材料はイオン化ポテンシャルが大きいものが多く、電極からの正孔注入性はあまり良くない。

【0007】

一方、正孔注入性および正孔輸送性材料として多く用いられている材料としては、例えば、4, 4'-ビス(N-{4-[N,N-ビス(3-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-N-フェニルアミノ)ビフェニル（略称：DNTPD）が挙げられる（特許文献2参照）。

【特許文献2】特開平9-301934号公報

【0008】

DNTPDは、イオン化ポテンシャルが小さく正孔注入性に優れている。また、正孔輸送性も有しており、発光素子の正孔注入層や正孔輸送層に多く用いられている。しかし、まだ十分な性質を備えているとは言えず、より良い特性を有する材料の開発が求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記問題を鑑み、正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料を提供することを目的とする。また、正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料を用いた発光素子および発光装置を提供することを目的とする。



【課題を解決するための手段】

【0010】

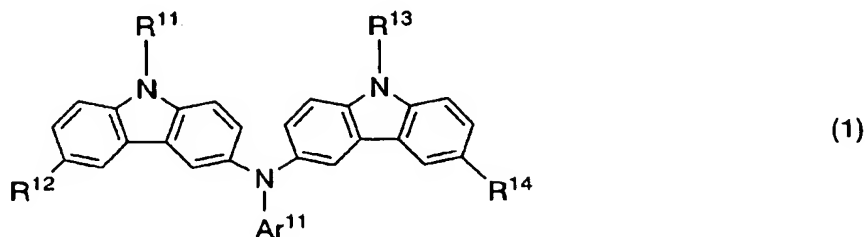
本発明者らは、下記一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体が優れた正孔注入性および正孔輸送性を有することを見いだした。

【0011】

よって、本発明は、下記一般式（１）で示されるカルバゾール誘導体を提供するものである。

【0012】

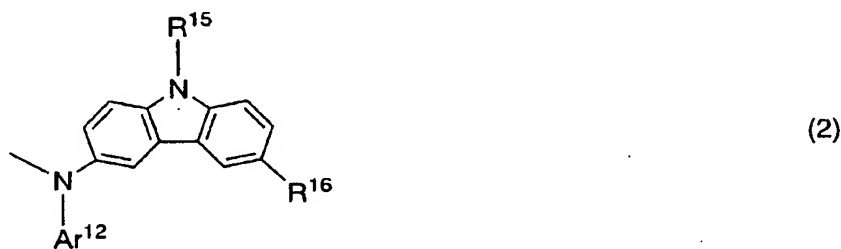
【化１】



（式中、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{11}$ は、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{12}$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基のいずれかを表し、 $R^{14}$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、一般式（２）で示される置換基のいずれかを表し、一般式（２）で示される置換基において、 $R^{15}$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数１～７のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{12}$ は、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{16}$ は、水素、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基のいずれかを表す。）

【0013】

【化２】



【0014】

上記一般式（１）において、 $R^{11}$ および $R^{13}$ のどちらか一方は、炭素数６～２５のアリール基または炭素数５～９のヘテロアリール基であることが好ましい。より好ましくは、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、炭素数６～２５のアリール基、炭素数５～９のヘテロアリール基のいずれかであることが好ましい。カルバゾール骨格の窒素と結合している置換基が、炭素数６～２５のアリール基または炭素数５～９のヘテロアリール基であることにより、キャリア輸送性が向上するという効果が得られる。

【0015】

また、上記一般式（１）において、 $R^{12}$ は、水素、ｔ-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0016】

また、上記一般式(1)において、 $R^{14}$ は、水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0017】

また、上記一般式(1)において、 $R^{14}$ は一般式(2)で示される置換基であることが好ましい。 $R^{14}$ が一般式(2)で示される置換基であることにより、より耐熱性の高いカルバゾール誘導体を得ることができる。また、一般式(2)において、 $R^{15}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。カルバゾール骨格の窒素と結合している置換基が、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることにより、キャリア輸送性が向上するという効果が得られる。また、一般式(2)において、 $R^{16}$ は水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0018】

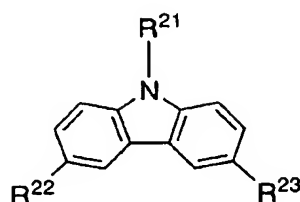
また、本発明者らは、下記一般式(3)で示されるカルバゾール誘導体が優れた正孔注入性および正孔輸送性を有することを見いだした。

【0019】

よって、本発明は、下記一般式(3)で示されるカルバゾール誘導体を提供するものである。

【0020】

【化3】

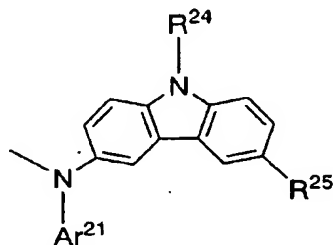


(3)

(式中、 $R^{21}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^{22}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表し、 $R^{23}$ は、一般式(4)で示される置換基を表し、一般式(4)で示される置換基において、 $R^{24}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{25}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【0021】

【化4】



(4)

【0022】

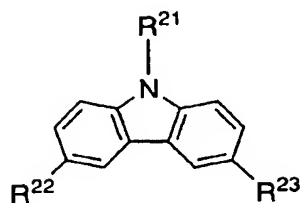
上記構成において、 $R^{22}$ は、水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0023】

本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(3)で示される構造を有するものである。

【0024】

【化5】

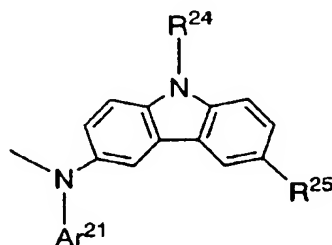


(3)

(式中、 $R^{21}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、一般式(4)で示される置換基を表し、一般式(4)で示される置換基において、 $R^{24}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{25}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【0025】

【化6】



(4)

【0026】

上記構成において、 $R^{25}$ は、水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0027】

また、上記構成において、 $R^{24}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。

【0028】

また、上記構成において、 $R^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。

【0029】

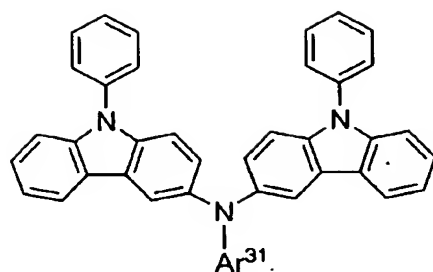
カルバゾール骨格の窒素と結合している置換基が、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることにより、キャリア輸送性が向上するという効果が得られる。

【0030】

また、本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(5)で示される構造を有するものである。

【0031】

【化7】



(5)

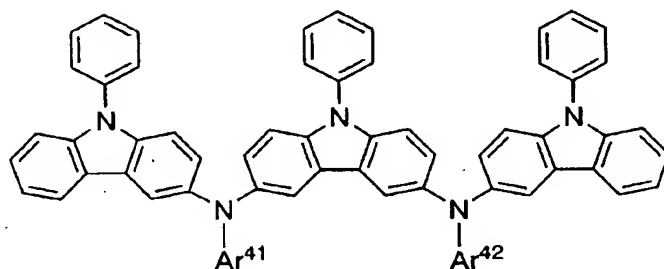
(式中、 $Ar^{31}$ は、フェニル基またはナフチル基を表す。)

【0032】

また、本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(6)で示される構造を有するものである。

【0033】

【化8】



(6)

(式中、 $Ar^{41}$ および $Ar^{42}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、フェニル基またはナフチル基を表す。)

【0034】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、発光素子に用いることができる。本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性、正孔輸送性に優れているため、正孔輸送性材料として用いることができる。具体的には、発光物質を含む層のうち、正孔注入層、正孔輸送層、発光層のホスト材料として用いることが好ましい。

【0035】

よって、本発明の発光素子は、一対の電極間に発光物質を含む層とを有し、発光物質を含む層は、本発明のカルバゾール誘導体を含むことを特徴とする。

【0036】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れているため、本発明のカルバゾール誘導体を正孔注入性材料として含むことが好ましい。つまり、本発明のカルバゾール誘導体を陽極として機能する電極と接する層に用いることが好ましい。

【0037】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、上述のカルバゾール誘導体を正孔輸送性材料として含むことが好ましい。つまり、本発明のカルバゾール誘導体は、発光素子の一対の電極のうち陽極として機能する電極と、発光物質を含む層のうち発光機能を担う層との間に含まれていることが好ましい。

【0038】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、発光層のホスト材料として用いることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は発光を示すため、発光材料として用いることもで

きる。よって、本発明のカルバゾール誘導体は、発光物質を含む層のうち発光機能を担う層に含まれていることが好ましい。

【0039】

また、本発明は、上述した発光素子を有する発光装置も範疇に含めるものである。

【発明の効果】

【0040】

本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れており、正孔注入性材料として発光素子の正孔注入層に用いることにより、駆動電圧を低減することができる。

【0041】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、正孔輸送性材料として発光素子に用いることもできる。

【0042】

また、本発明の発光素子は、本発明のカルバゾール誘導体を用いていることにより、駆動電圧の低減、発光効率の向上、長寿命化、信頼性の向上を実現することができる。

【0043】

また、本発明の発光装置は、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子を有しているため、長寿命であり、信頼性の高い発光装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下、本発明の実施の態様について図面を用いて詳細に説明する。但し、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【0045】

なお、本発明において発光素子の一対の電極のうち、陽極として機能する電極とは当該電極の方が高くなるように電圧をかけた際、発光が得られる方の電極を言い、陰極として機能する電極とは当該電極の方が低くなるように電圧をかけた際、発光が得られる方の電極を言う。

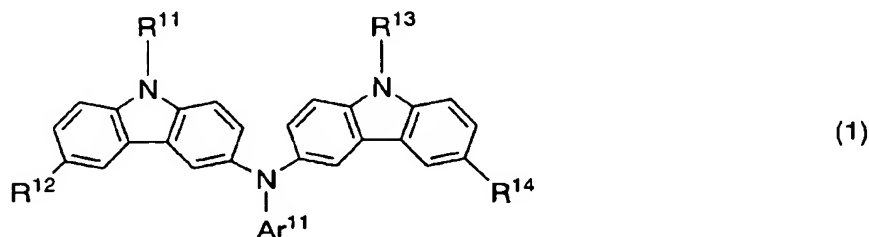
【0046】

(実施の形態1)

本発明のカルバゾール誘導体は、一般式(1)で示される構造を有するものである。

【0047】

【化9】

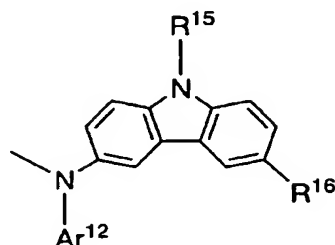


(式中、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~25のアリール基、炭素数5~9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1~7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{11}$ は、炭素数6~25のアリール基、炭素数5~9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{12}$ は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基のいずれかを表し、 $R^{14}$ は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、一般式(2)で示される置換基のいずれかを表し、一般式(2)で示される置換基において、 $R^{15}$ は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数6~25のアリール基、炭素数5~9のヘテロアリール基、アリ

ールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{12}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{16}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【0048】

【化10】



(2)

【0049】

炭素数1～6のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基等が挙げられる。また、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等の分岐を有するアルキル基でもよい。

【0050】

炭素数6～25のアリール基としては、具体的には、フェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、9-フェナンチル基、1-ビレニル基、9,9'-ジメチル-2-フルオレニル基、スピロ-9,9'-ビフルオレン-2-イル基等が挙げられる。また、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基等の置換基を有するアリール基でもよい。

【0051】

炭素数5～9のヘテロアリール基としては、具体的には、2-ピリジル基、8-キノリル基、3-キノリル基等が挙げられる。

【0052】

アリールアルキル基としては、具体的には、ベンジル基等が挙げられる。

【0053】

炭素数1～7のアシル基としては、具体的には、アセチル基、ベンゾイル基、プロピオニル基等が挙げられる。

【0054】

上記一般式(1)において、 $R^{11}$ および $R^{13}$ のどちらか一方は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。より好ましくは、 $R^{11}$ および $R^{13}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかであることが好ましい。カルバゾール骨格の窒素と結合している置換基が、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることにより、キャリア輸送性が向上するという効果が得られる。

【0055】

また、上記一般式(1)において、 $R^{12}$ は、水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0056】

また、上記一般式(1)において、 $R^{14}$ は水素、*t*-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0057】

また、上記一般式(1)において、 $R^{14}$ は一般式(2)で示される置換基であることが好ましい。 $R^{14}$ が一般式(2)で示される置換基であることにより、より耐熱性の高いカルバゾール誘導体を得ることができる。また、一般式(2)において、 $R^{15}$ は、炭素数6

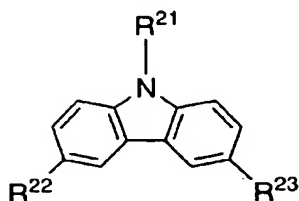
～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。カルバゾール骨格の窒素と結合している置換基が、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることにより、キャリア輸送性が向上するという効果が得られる。また、一般式(2)において、R<sup>21</sup>は水素、t-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0058】

本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(3)で示される構造を有するものである。

【0059】

【化11】

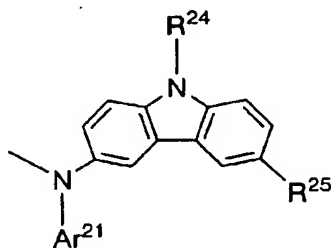


(3)

(式中、R<sup>21</sup>は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、R<sup>22</sup>は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表し、R<sup>23</sup>は、一般式(4)で示される置換基を表し、一般式(4)で示される置換基において、R<sup>24</sup>は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、Ar<sup>21</sup>は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、R<sup>25</sup>は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【0060】

【化12】



(4)

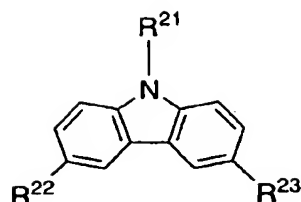
【0061】

上記構成において、R<sup>22</sup>は、水素、t-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0062】

また、本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(3)で示される構造を有するものである。

【0063】

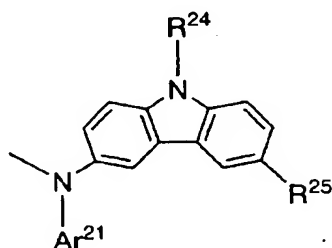


(3)

(式中、 $R^{21}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $R^{22}$ および $R^{23}$ は、一般式(4)で示される置換基を表し、一般式(4)で示される置換基において、 $R^{24}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基、アリールアルキル基、炭素数1～7のアシル基のいずれかを表し、 $Ar^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基、炭素数5～9のヘテロアリール基のいずれかを表し、 $R^{25}$ は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基のいずれかを表す。)

【0064】

【化14】



(4)

【0065】

上記構成において、 $R^{25}$ は、水素、t-ブチル基、フェニル基、ビフェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0066】

また、上記構成において、 $R^{24}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。

【0067】

また、上記構成において、 $R^{21}$ は、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることが好ましい。

【0068】

カルバゾール骨格の窒素と結合している置換基が、炭素数6～25のアリール基または炭素数5～9のヘテロアリール基であることにより、キャリア輸送性が向上するという効果が得られる。

【0069】

また、カルバゾール骨格の6位には、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基が結合していることが好ましい。カルバゾール骨格の6位に、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基の置換基があることにより、カルバゾールが化学的に安定化し、副反応を抑制することができる。

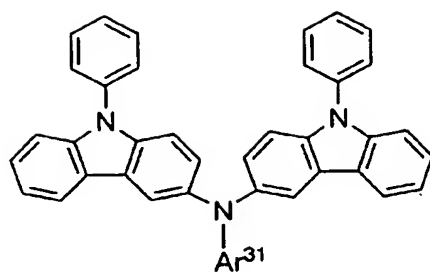
【0070】

また、本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(5)で示される構造を有するものである。



【0071】

【化15】



(5)

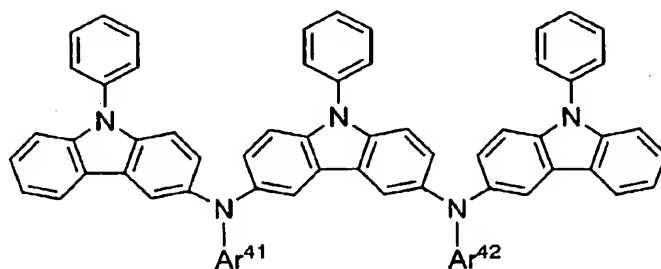
(式中、 $Ar^{31}$ は、フェニル基またはナフチル基を表す。)

【0072】

また、本発明のカルバゾール誘導体の他の構成は、一般式(6)で示される構造を有するものである。

【0073】

【化16】



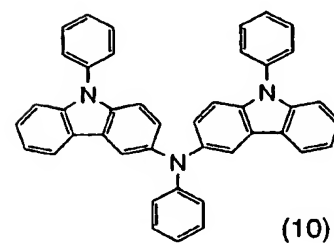
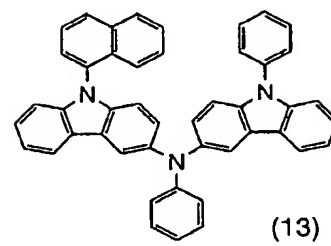
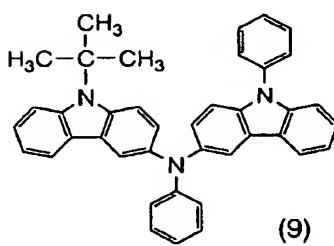
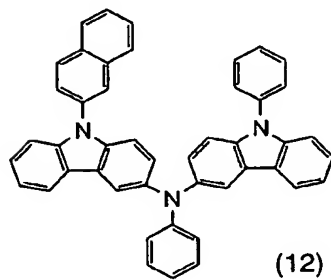
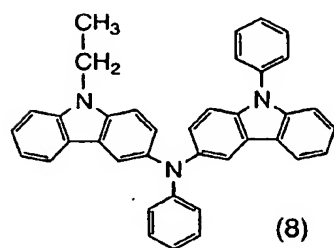
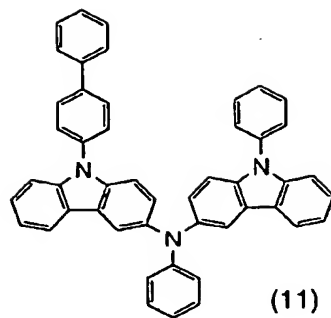
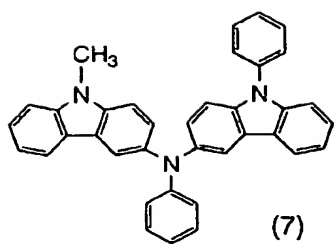
(6)

(式中、 $Ar^{41}$ および $Ar^{42}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、フェニル基またはナフチル基を表す。)

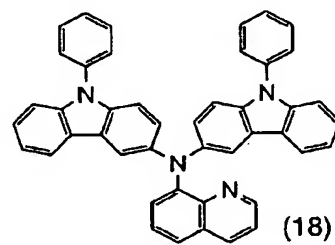
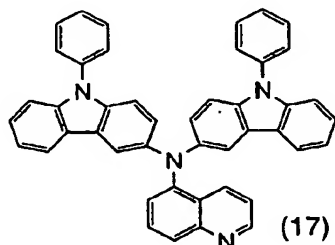
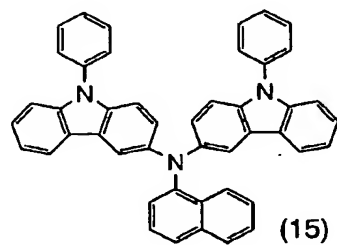
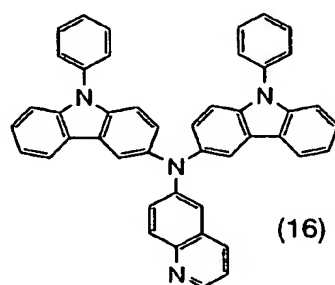
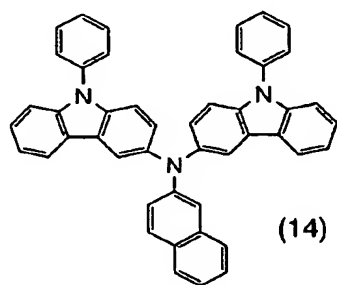
【0074】

また、本発明のカルバゾール誘導体の具体例としては、下記の構造式(7)～(67)に示されるカルバゾール誘導体を挙げることができる。ただし、本発明はこれらに限定されない。

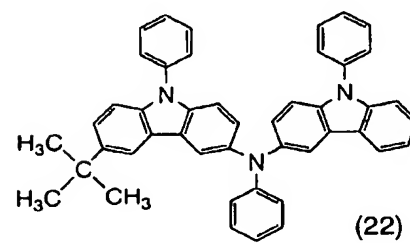
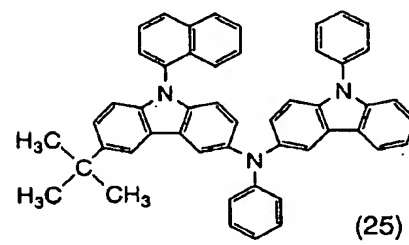
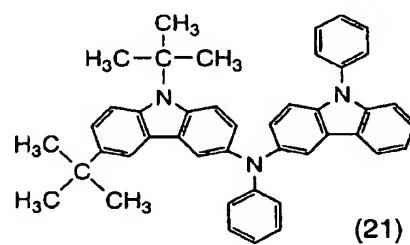
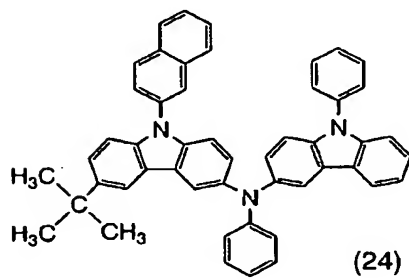
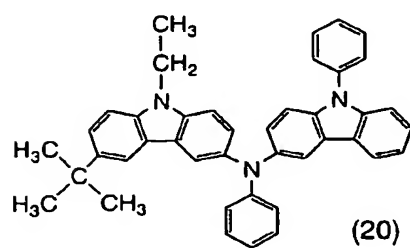
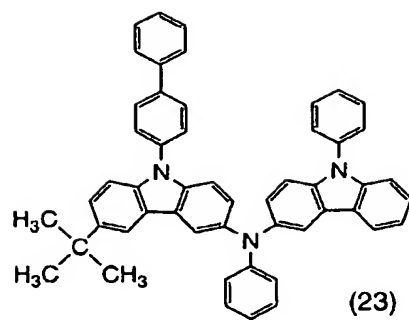
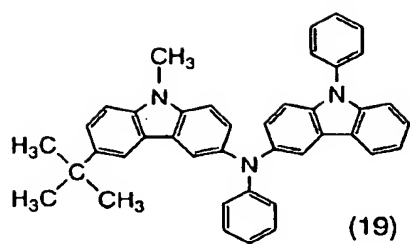
【0075】

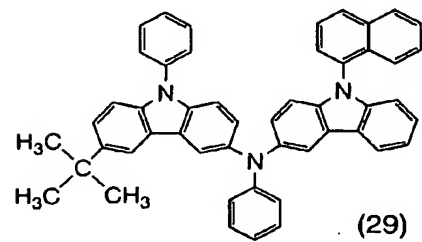
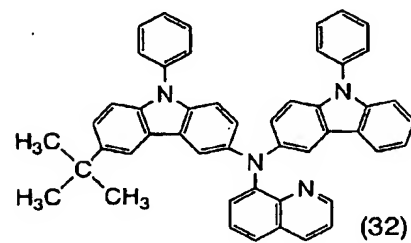
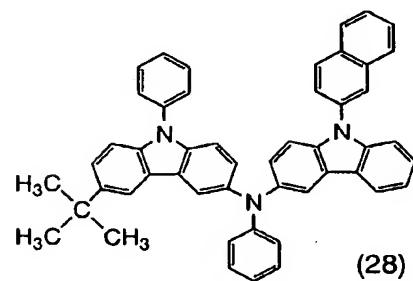
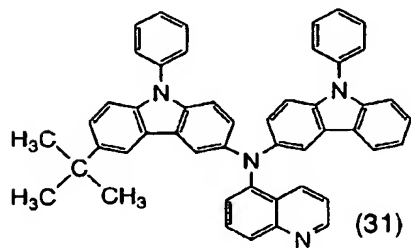
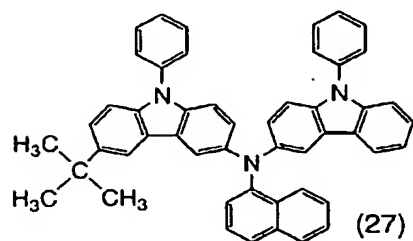
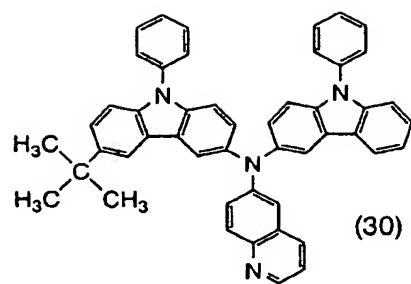
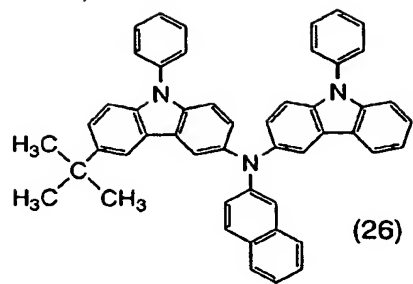


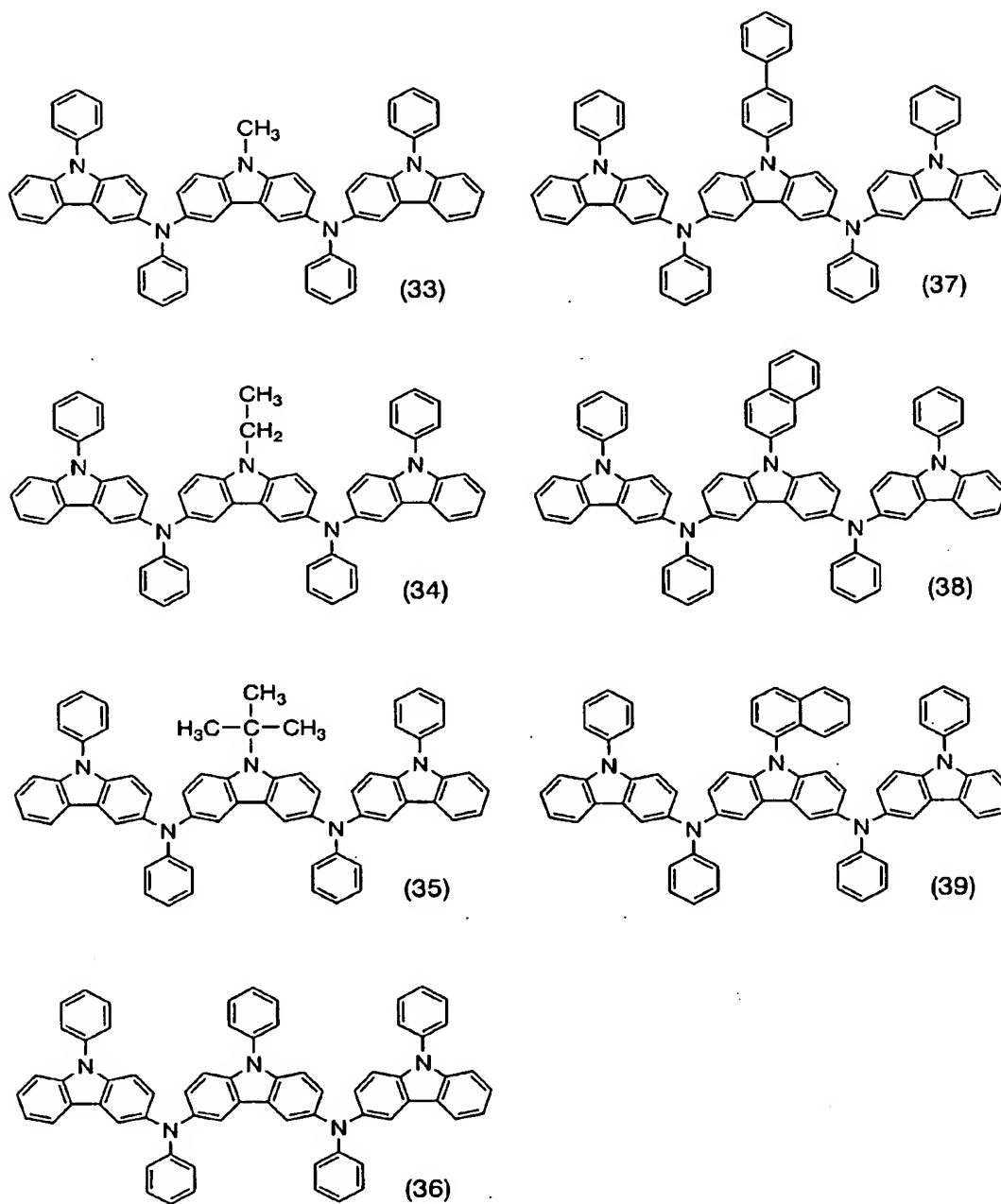
【化 1 8】

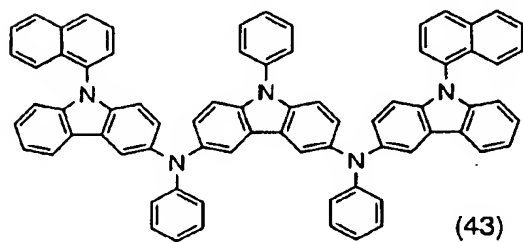
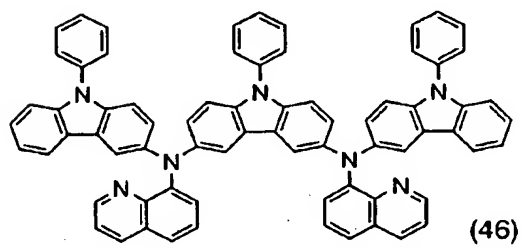
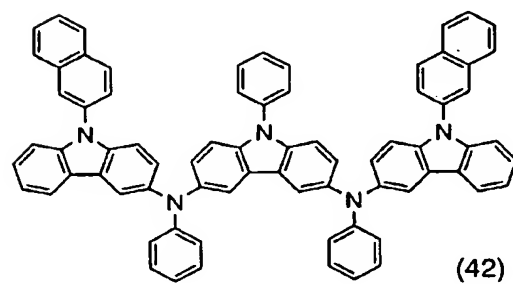
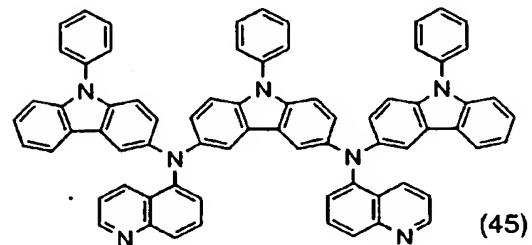
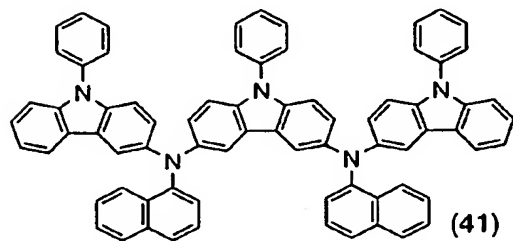
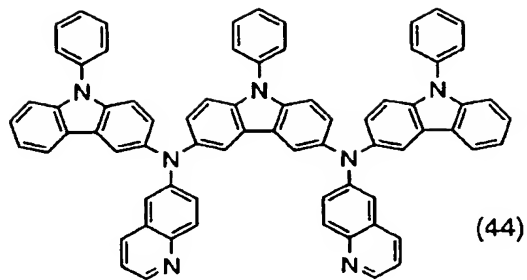
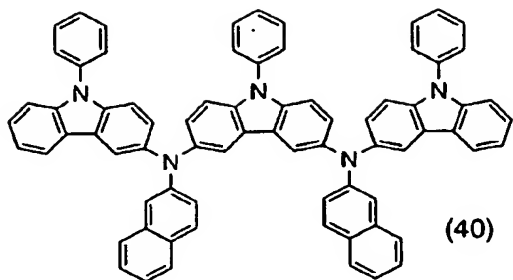


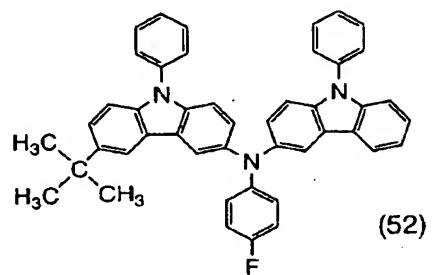
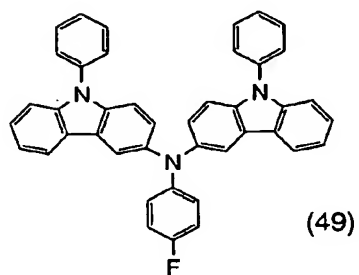
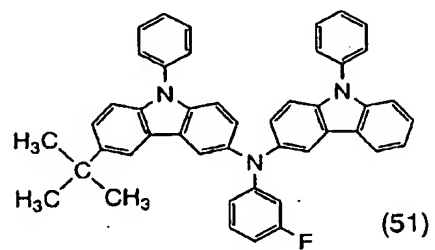
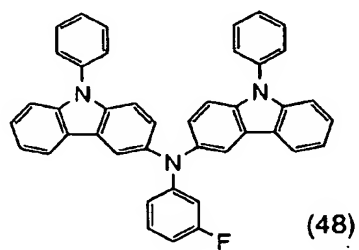
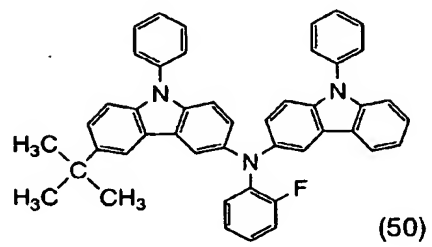
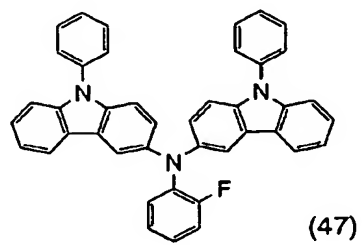
【 0 0 7 7 】





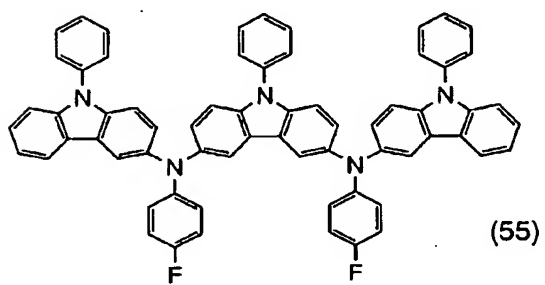
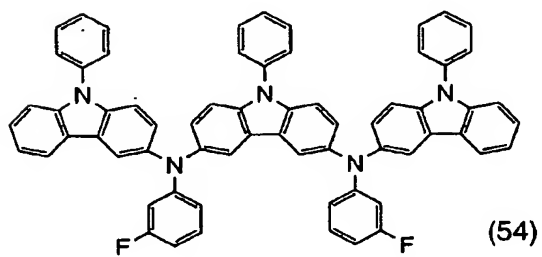
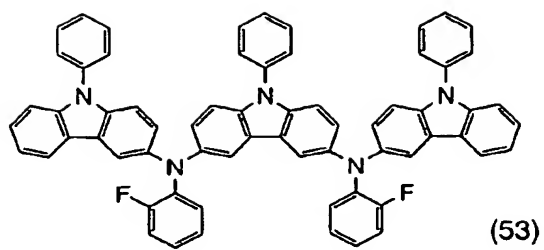






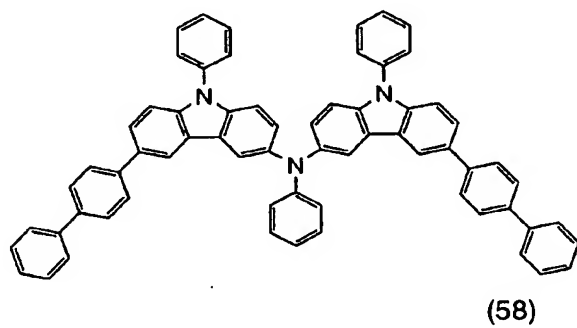
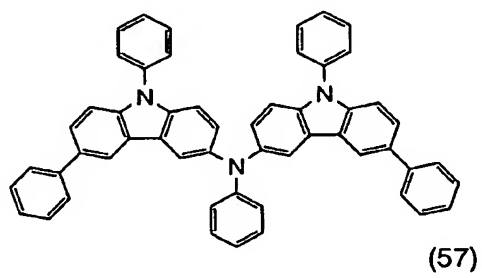
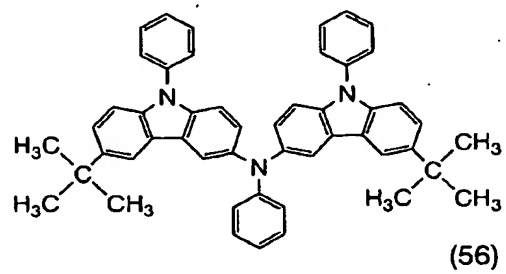


【化 2 4】



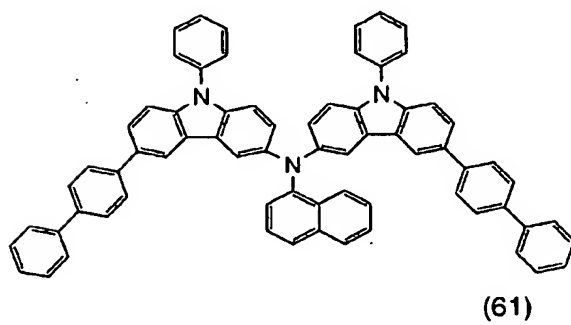
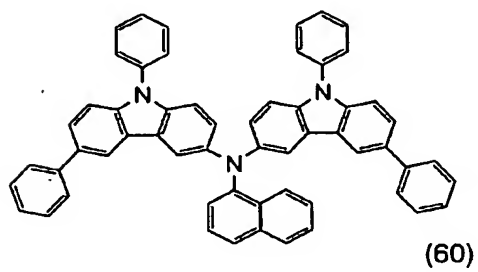
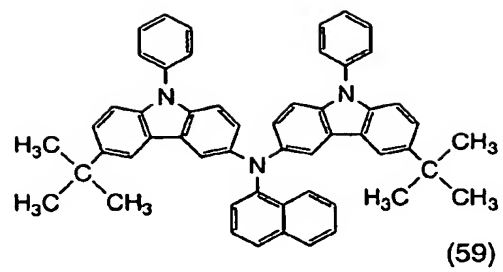
【 0 0 8 3】

【化 2 5】



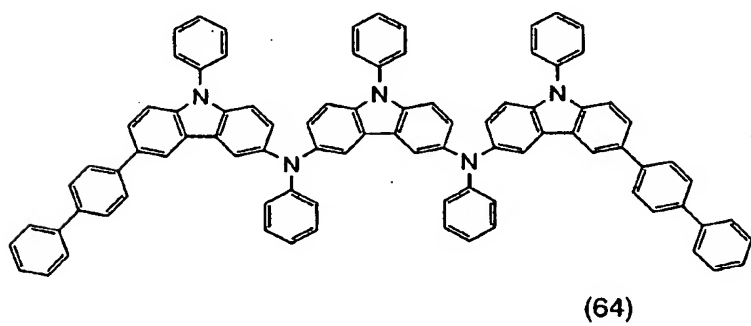
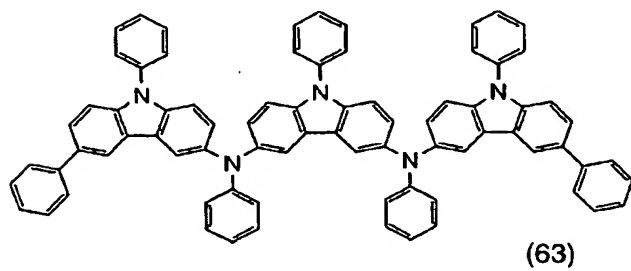
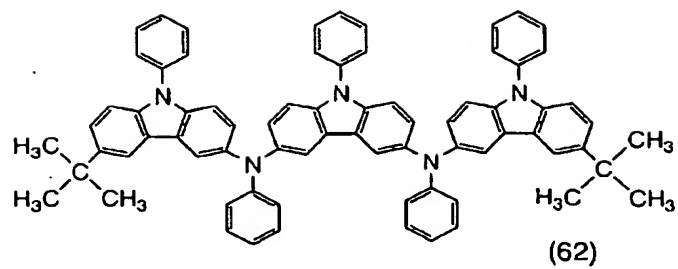
【 0 0 8 4 】

【化 2 6】

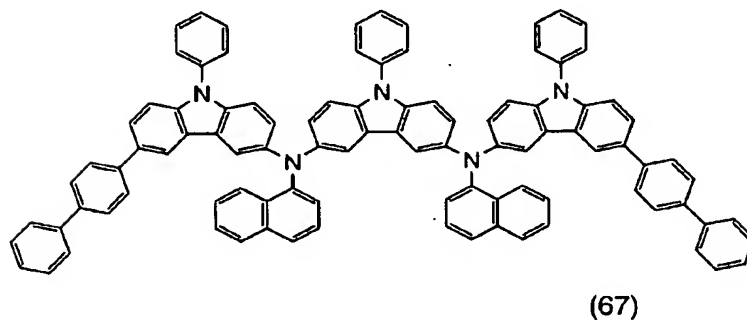
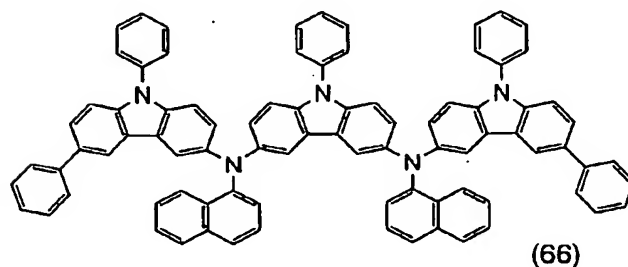
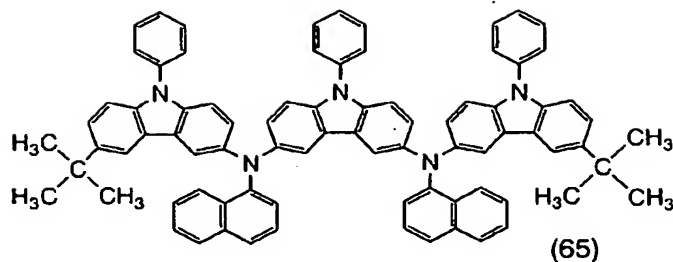


【 0 0 8 5】

【化 27】



【0086】



## 【0087】

構造式(7)～(18)に示すカルバゾール誘導体は一般式(1)における $R^{12}$ が水素の場合のものであり、構造式(19)～(32)に示すカルバゾール誘導体は一般式(1)における $R^{12}$ がアルキル基の場合のものである。

## 【0088】

構造式(33)～(46)に示すカルバゾール誘導体は、カルバゾール骨格に同じ置換基が結合した構造をしており、異なる置換基が結合した構造のカルバゾール誘導体よりも合成が容易である。つまり、一般式(3)において、 $R^{22}$ と $R^{23}$ は一般式(4)で示される同一の構造を有している場合、カルバゾール骨格に同じ置換基を結合させればよいから、合成が容易となる。

## 【0089】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、構造式(47)～(55)に示すように、フッ素を有していてもよい。

## 【0090】

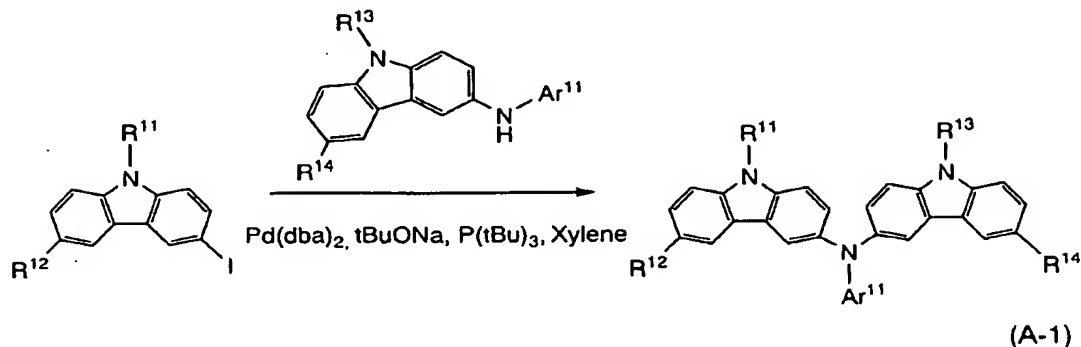
また、構造式(56)～(67)に示すように、カルバゾール骨格の6位には、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基が結合していることが好ましい。カルバゾール骨格の6位に、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基の置換基があることにより、カルバゾールが化学的に安定化し、副反応を抑制することができる。

【0091】

本発明のカルバゾール誘導体の合成方法としては、種々の反応の適用が可能である。例えば、下記の反応スキーム（A-1）や反応スキーム（A-2）に示す方法が挙げられる。ただし、本発明のカルバゾール誘導体の合成方法は、これに限定されることはない。

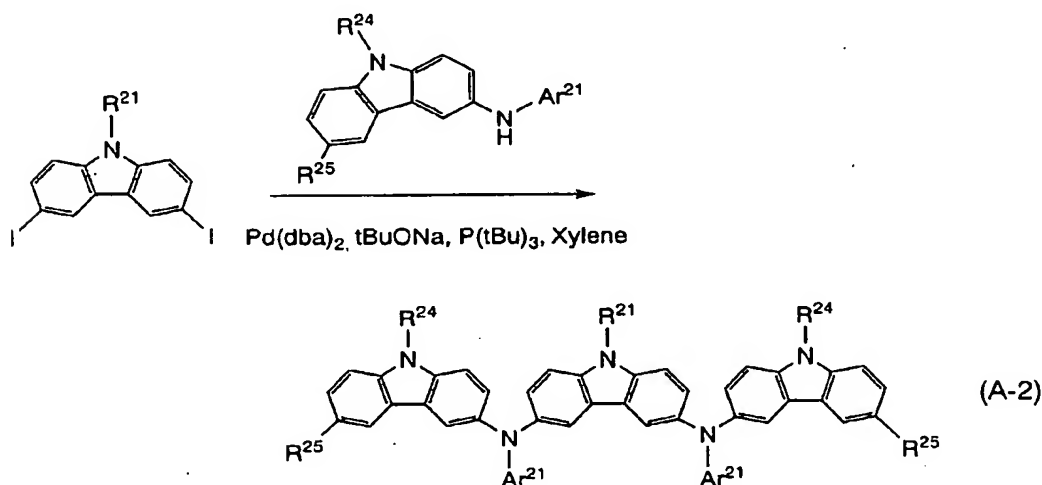
【0092】

【化29】



【0093】

【化30】



【0094】

（実施の形態2）

本実施の形態では、実施の形態1に示すカルバゾール誘導体を用いた発光素子について説明する。

【0095】

本発明における発光素子の構造は、一対の電極間に、発光物質を含む層を有するものである。なお、素子構造については、特に制限はなく、目的に応じて、公知の構造を適宜選択することができる。

【0096】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性に優れているため、正孔注入性材料として正孔注入層に用いることが好ましい。また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性にも優れているため、正孔輸送性材料として用いることもできる。具体的には、発光物質を含む層のうち、正孔輸送層、発光層のホスト材料として用いることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は青色などの発光を示すことができるため、発光材料と

して用いてもよい。具体的には、発光層のゲスト材料として用いることができる。

#### 【0097】

図1に、本発明における発光素子の素子構成の一例を模式的に示す。本実施の形態では、本発明のカルバゾール誘導体を正孔注入層に用いた場合について説明する。

#### 【0098】

図1に示す発光素子は、第1の電極101と第2の電極103との間に発光物質を含む層102を有する構成となっている。本実施の形態では、第1の電極101は陽極として機能し、第2の電極103は陰極として機能する。そして、発光物質を含む層102のうち、陽極と接する層104は、本発明のカルバゾール誘導体を含んでいる。つまり、本発明のカルバゾール誘導体を含む層は、正孔注入層として機能している。

#### 【0099】

陽極としては、公知の材料を用いることができ、仕事関数の大きい（具体的には4.0 eV以上）金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、インジウム錫酸化物（以下、ITOと示す）、または珪素を含有したインジウム錫酸化物、2～20%の酸化亜鉛（ZnO）を含む酸化インジウム等の他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タンゲステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、または金属材料の窒化物（例えば、窒化チタン：TiN）等が挙げられる。

#### 【0100】

一方、陰極としては、公知の材料を用いることができ、仕事関数の小さい（具体的には3.8 eV以下）金属、合金、導電性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。具体的には、元素周期律の1族または2族に属する金属、すなわちリチウム（Li）やセシウム（Cs）等のアルカリ金属、およびマグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金（MgAg、AlLi）、ユウロビウム（Er）、イットリビウム（Yb）等の希土類金属およびこれらを含む合金等が挙げられる。ただし、高い電子注入性を有する電子注入層を用いることにより、仕事関数の高い材料、すなわち、通常は陽極に用いられている材料で陰極を形成することもできる。例えば、Al、Ag、ITO等の金属・導電性無機化合物により陰極を形成することもできる。

#### 【0101】

発光物質を含む層102には、公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、発光物質を含む層102を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。また、発光物質を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層（ホールブロッキング層）、発光層、電子輸送層、電子注入層等を適宜組み合わせる構成されるが、単層で構成してもよいし、複数の層を積層させた構成としてもよい。

#### 【0102】

また、発光物質を含む層の作製には、蒸着法、インクジェット法、スピンコート法、ディップコート法など、湿式、乾式を問わず、用いることができる。

#### 【0103】

以下に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層に用いる具体的な材料を示す。

#### 【0104】

正孔注入層を形成する正孔注入性材料としては、本発明のカルバゾール誘導体を用いることができる。本発明のカルバゾール誘導体は優れた正孔注入性を有しており、本発明のカルバゾール誘導体を正孔注入性材料として用いることにより、発光素子の駆動電圧を低減することが可能である。

#### 【0105】

また、正孔輸送層を形成する正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料と

して、例えば、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(以下、TPDと示す)の他、その誘導体である4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(以下、 $\alpha$ -NPDと示す)や、4, 4', 4'-トリリス(N-カルバゾリル)-トリフェニルアミン(以下、TCTAと示す)、4, 4', 4'-トリリス(N, N'-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(以下、TDATAと示す)、4, 4', 4'-トリリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(以下、MTDATAと示す)などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

#### 【0106】

また、本発明のカルバゾール誘導体は正孔輸送性に優れているため、正孔輸送材料として用いることができる。

#### 【0107】

また、発光層を形成する発光性材料としては、具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq<sub>3</sub>と示す)、トリス(4-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Almq<sub>3</sub>と示す)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(以下、BeBq<sub>2</sub>と示す)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(4-ヒドロキシ-ビフェニル)-アルミニウム(以下、BALqと示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾオキサゾラト]亜鉛(以下、Zn(BOX)<sub>2</sub>と示す)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゾチアゾラト]亜鉛(以下、Zn(BTZ)<sub>2</sub>と示す)などの金属錯体の他、各種蛍光色素が有効である。

#### 【0108】

なお、ゲスト材料と組み合わせて発光層を形成する場合には、ゲスト材料としては、具体的には、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(略称：DCM1)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(ジエタジエン-4-イル-ビニル)-4H-ピラン(略称：DCM2)、N, N'-ジメチルキナクリドン(略称：DMQd)、9, 10-ジフェニルアントラセン、5, 12-ジフェニルテトラセン(略称：DPT)、クマリン6、ベリレン、ルブレンなどの一重項発光材料(蛍光材料)の他、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C<sup>3'</sup>) (アセチルアセトナト)イリジウム(略称：Ir(btp)<sub>2</sub>(acac))などの三重項発光材料(燐光材料)も用いることができる。

#### 【0109】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は、青色などの発光を示すことができる発光性材料であるので、発光層のゲスト材料としても用いることも可能である。なお、本発明のカルバゾール誘導体は、青色以外の発光色を示すこともできるため、青色に発光する発光素子に限定されることはない。

#### 【0110】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、発光層のホスト材料として用いることもできる。

#### 【0111】

電子輸送層を形成する電子輸送性材料としては、先に述べたAlq<sub>3</sub>、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム(略称：Almq<sub>3</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-アルミニウム(略称：BALq)、トリス(8-キノリノラト)ガリウム(略称：Gaqq<sub>3</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラト-ガリウム(略称：BGaq)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリナト)ベリリウム(略称：BeBq<sub>2</sub>)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称：Zn(BOX)<sub>2</sub>)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(略称：Zn(BTZ)<sub>2</sub>)などの金属錯体が挙げられる。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(略称：PBD)や、1, 3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イ



ル] ベンゼン (略称: OXD-7)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール (略称: TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール (略称: p-ETTAZ)、パソフェナントロリン (略称: BPhen)、パソキューブロイン (略称: BCP) 等を用いることができる。

#### 【0112】

電子注入層に用いることができる電子注入性材料としては、上述した電子輸送性材料を用いることができる。その他に、LiF、CsFなどのアルカリ金属ハロゲン化物や、CaF<sub>2</sub>のようなアルカリ土類ハロゲン化物、Li<sub>2</sub>Oなどのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート (略称: Li(acac)) や8-キノリノラト-リチウム (略称: Liq) などのアルカリ金属錯体も有効である。さらに、上述した電子輸送性材料と、Mg、Li、Cs等の仕事関数の小さい金属とを混合した層を電子注入層として使用することもできる。また、モリブデン酸化物 (MoO<sub>x</sub>) やバナジウム酸化物 (VO<sub>x</sub>)、ルテニウム酸化物 (RuO<sub>x</sub>)、タングステン酸化物 (WO<sub>x</sub>) 等の金属酸化物またはベンゾオキサゾール誘導体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または遷移金属のいずれか一または複数の材料とを含むようにしても良い。また酸化チタンを用いても良い。

#### 【0113】

本発明のカルバゾール誘導体は、HOMO準位が高い。よって、仕事関数の大きい材料により形成されている陽極からの正孔注入障壁が小さく、正孔が注入されやすい。従って、陽極と接する層に本発明のカルバゾール誘導体を含ませることにより駆動電圧を低減することができる。

#### 【0114】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、LUMO準位も高い。そのため電子注入障壁が高く、陽極側へ電子が突き抜けることを抑制することができる。よって、キャリアの再結合の確率が高くなり、発光効率が向上する。つまり、キャリアの再結合の確率が高くなることにより、同じ輝度を達成するために必要な電流が少なくて済む。

#### 【0115】

さらに、低電圧駆動および低電流駆動が可能となることにより、発光素子の長寿命化、信頼性向上という効果も得られる。

#### 【0116】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、ガラス転移点が高く、均質なアモルファス状態の膜を高温においても維持することができるため、耐熱性の高い膜を得ることができる。よって、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、耐熱性の高い発光素子を得ることができる。

#### 【0117】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、酸化反応に対して極めて安定であるため、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、信頼性の高い発光素子を得ることができる。

#### 【0118】

(実施の形態3)

本実施の形態では、実施の形態2とは異なり、本発明のカルバゾール誘導体を正孔輸送層として用いた場合について図2を用いて説明する。

#### 【0119】

図2に示す発光素子は、第1の電極201と第2の電極203との間に発光物質を含む層202を有する構成となっている。本実施の形態では、第1の電極201は陽極として機能し、第2の電極203は陰極として機能する。そして、発光物質を含む層202のうち、発光層211よりも陽極側の層204に、本発明のカルバゾール誘導体を含む層を有する。本発明のカルバゾール誘導体を含む層は、正孔輸送層として機能する。

#### 【0120】

図2の構成のように、本発明のカルバゾール誘導体を正孔輸送層として用いる場合には、正孔注入層を形成する正孔注入性材料として公知の材料を用いることができる。具体的には、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（略称：H<sub>2</sub>-Pc）、銅フタロシアニン（略称：Cu-Pc）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（略称：PSS）をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称：PEDOT）や、ポリアニリン（略称：PAni）などを用いることもできる。また、VO<sub>x</sub>、MoO<sub>x</sub>のような無機半導体層や、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの無機絶縁体の超薄膜も有効である。

#### 【0121】

なお、本発明のカルバゾール誘導体を含む層は、発光層211よりも陽極側の層204に含まれていればよく、発光層211と接していてもよいし、接していなくともよい。また、本発明のカルバゾール誘導体を含む層を第1の電極201と接しないように設けてもよいし、本発明のカルバゾール誘導体を含む層を第1の電極201と接するように設けて、正孔注入層と正孔輸送層の機能を兼ねるようにしてもよい。

#### 【0122】

本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、正孔輸送層として用いることにより発光素子の駆動電圧を低減することができる。

#### 【0123】

また、本発明のカルバゾール誘導体はLUMO準位が高いため、電子注入障壁が高く、陽極側へ電子が突き抜けることを抑制することができる。よって、キャリアの再結合の確率が高くなり、発光効率が向上する。つまり、キャリアの再結合の確率が高くなることにより、同じ輝度を達成するために必要な電流が少なくて済む。

#### 【0124】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、ガラス転移点が高く、均質なアモルファス状態の膜を高温においても維持することができるため、耐熱性の高い膜を得ることができる。よって、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、耐熱性の高い発光素子を得ることができる。

#### 【0125】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、酸化反応に対して極めて安定であるため、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、信頼性の高い発光素子を得ることができる。

#### 【0126】

（実施の形態4）

本実施の形態では、本発明のカルバゾール誘導体を発光層として用いた場合について図3を用いて説明する。

#### 【0127】

図3に示す発光素子は、第1の電極301と第2の電極303との間に発光物質を含む層302を有する構成となっている。本実施の形態では、第1の電極301は陽極として機能し、第2の電極303は陰極として機能する。そして、発光物質を含む層302のうち、発光層304は、本発明のカルバゾール誘導体を含んでいる。本発明のカルバゾール誘導体は優れた正孔輸送性を有するため、発光材料のホスト材料として用いることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は、青色等の発光を示すため発光材料として用いることもできる。

#### 【0128】

なお、本発明のカルバゾール誘導体を発光層のホスト材料として用いる場合には、本発明のカルバゾール誘導体を含む層を正孔輸送層と兼ねるように設けてもよい。また、第1の電極301と発光層304とに挟まれる層305に、本発明のカルバゾール誘導体を含むように構成することも可能である。

#### 【0129】

本発明のカルバゾール誘導体は、正孔輸送性に優れているため、発光層のホスト材料と

して用いることにより発光素子の駆動電圧を低減することができる。

#### 【0130】

また、本発明のカルバゾール誘導体はLUMO準位が高いため、電子注入障壁が高く、陽極側へ電子が突き抜けることを抑制することができる。よって、キャリアの再結合の確率が高くなり、発光効率が向上する。つまり、キャリアの再結合の確率が高くなることにより、同じ輝度を達成するために必要な電流が少なくて済む。

#### 【0131】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、ガラス転移点が高く、均質なアモルファス状態の膜を高温においても維持することができるため、耐熱性の高い膜を得ることができる。よって、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、耐熱性の高い発光素子を得ることができる。

#### 【0132】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、酸化反応に対して極めて安定であるため、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子に用いることにより、信頼性の高い発光素子を得ることができる。

#### 【0133】

(実施の形態5)

本実施の形態では、本発明のカルバゾール誘導体を用いた発光素子を有する発光装置について説明する。

#### 【0134】

本実施例では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図4を用いて説明する。なお、図4(A)は、発光装置を示す上面図、図4(B)は図4(A)をA-A'およびB-B'で切断した断面図である。点線で示された601は駆動回路部(ソース側駆動回路)、602は画素部、603は駆動回路部(ゲート側駆動回路)である。また、604は封止基板、605はシール材であり、シール材605で囲まれた内側は、空間607になっている。

#### 【0135】

なお、引き回し配線608はソース側駆動回路601及びゲート側駆動回路603に入力される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となるFPC(フレキシブルプリントサーキット)609からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここではFPCしか図示されていないが、このFPCにはプリント配線基盤(PWB)が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それにFPCもしくはPWBが取り付けられた状態をも含むものとする。

#### 【0136】

次に、断面構造について図4(B)を用いて説明する。素子基板610上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路601と、画素部602中の一つの画素が示されている。

#### 【0137】

なお、ソース側駆動回路601はnチャネル型TFT623とpチャネル型TFT624とを組み合わせたCMOS回路が形成される。また、駆動回路を形成するTFTは、公知のCMOS回路、PMOS回路もしくはNMOS回路で形成しても良い。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

#### 【0138】

また、画素部602はスイッチング用TFT611と、電流制御用TFT612とそのドレインに電気的に接続された第1の電極613とを含む複数の画素により形成される。なお、第1の電極613の端部を覆って絶縁物614が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

#### 【0139】

また、成膜性を良好なものとするため、絶縁物 614 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 614 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 614 の上端部のみに曲率半径 ( $0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 614 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

#### 【0140】

第1の電極 613 上には、発光物質を含む層 616、および第2の電極 617 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第1の電極 613 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO膜、または珪素を含有したインジウム錫酸化物膜、2~20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム膜、窒化チタン膜、クロム膜、タンゲステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

#### 【0141】

また、発光物質を含む層 616 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、インクジェット法、スピンコート法等の公知の方法によって形成される。発光物質を含む層 616 には、本発明のカルバゾール誘導体が含まれている。また、本発明のカルバゾール誘導体と組み合わせて用いる材料としては、低分子系材料、中分子材料（オリゴマー、デンドリマーを含む）、または高分子系材料であっても良い。また、発光物質を含む層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

#### 【0142】

なお、本発明のカルバゾール誘導体は優れた正孔注入性を有しているため、正孔注入性材料として用いることが好ましい。また、本発明のカルバゾール誘導体は正孔輸送性にも優れているため、正孔輸送性材料として用いることもできる。

#### 【0143】

さらに、発光物質を含む層 616 上に形成される第2の電極（陰極）617 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金 MgAg、MgIn、AlLi、CaF<sub>2</sub>、またはCaN）を用いることが好ましい。なお、発光物質を含む層 616 で生じた光が第2の電極 617 を透過させる場合には、第2の電極（陰極）617 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO）、2~20%の酸化亜鉛を含む酸化インジウム、珪素を含有したインジウム錫酸化物、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

#### 【0144】

さらにシール材 605 で封止基板 604 を素子基板 610 と貼り合わせることで、素子基板 610、封止基板 604、およびシール材 605 で囲まれた空間 607 に発光素子 618 が備えられた構造になっている。なお、空間 607 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール材 605 で充填される構成も含むものとする。

#### 【0145】

なお、シール材 605 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板 604 に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

#### 【0146】

以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。

#### 【0147】

本発明の発光装置は、正孔注入性および正孔輸送性に優れたカルバゾール誘導体を用いた発光素子を有するため、発光素子の低電圧駆動および低電流駆動が可能であり、発光装置の長寿命化、信頼性向上が可能となる。

【0148】

また、発光素子の低電圧駆動および低電流駆動が可能であるため、消費電力の低減も実現できる。

【0149】

また、本発明のカルバゾール誘導体は、ガラス転移点が高く、均質なアモルファス状態の膜を高温においても維持することができるため、耐熱性の高い膜を得ることができる。また、本発明のカルバゾール誘導体は、酸化反応に対して極めて安定である。よって、本発明のカルバゾール誘導体を発光装置に用いることにより、信頼性の高い発光装置を得ることができる。

【0150】

(実施の形態6)

本実施の形態では、本発明の発光素子を用いて作製された発光装置をその一部に含む様々な電気機器について説明する。

【0151】

本発明の発光素子を有する発光装置を用いて作製された電気機器として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンボ等）、コンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはDigital Versatile Disc（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。これらの電気機器の具体例を図5に示す。

【0152】

図5（A）はテレビ受像機であり、筐体9101、支持台9102、表示部9103、スピーカー部9104、ビデオ入力端子9105等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9103に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い表示部を有するテレビ受像機を得ることができる。なお、テレビ受像機は、コンピュータ用、TV放送受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

【0153】

図5（B）はコンピュータであり、本体9201、筐体9202、表示部9203、キーボード9204、外部接続ポート9205、ポインティングマウス9206等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9203に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い表示部を有するコンピュータを得ることができる。

【0154】

図5（C）はゴーグル型ディスプレイ、本体9301、表示部9302、アーム部9303を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9302に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い表示部を有するゴーグル型ディスプレイを得ることができる。

【0155】

図5（D）は携帯電話であり、本体9401、筐体9402、表示部9403、音声入力部9404、音声出力部9405、操作キー9406、外部接続ポート9407、アンテナ9408等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9403に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い表示部を有する携帯電話を得ることができる。なお、表示部9403は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電力を抑えることができる。

【0156】

図5(E)はカメラであり、本体9501、表示部9502、筐体9503、外部接続ポート9504、リモコン受信部9505、受像部9506、バッテリー9507、音声入力部9508、操作キー9509、接眼部9510等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部9502に用いることにより作製される。本発明の発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い表示部を有するカメラを得ることができる。

【0157】

以上の様に、本発明の発光素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電気機器に適用することが可能である。本発明の発光素子を有する発光装置を用いることにより、長寿命、低消費電力で、信頼性の高い電気機器を提供することが可能となる。

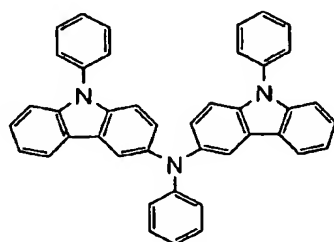
【実施例1】

【0158】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式(10)で示される3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称：PCzPCA1)の合成方法について説明する。

【0159】

【化31】



(10)

【0160】

【ステップ1】

まず、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールの合成方法について説明する。3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールの合成スキームを(A-3)に示す。

【0161】

【化32】



(A-3)

【0162】

9-フェニルカルバゾール24.3g(100mmol)を氷酢酸600mLに溶かし、N-ブロモコハク酸イミド17.8g(100mmol)をゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。この氷酢酸溶液を氷水1Lに攪拌しながら滴下した。析出した白色固体を水で3回洗浄した。この固体をジエチルエーテル150mLに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水で洗浄した。この有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを濾過し、得られたろ液を濃縮した。得られた残渣にメタノールを約50mLを加え、均一に溶解させた。この溶液を静置することで白色固体が析出した。この固体を回収し乾燥させる事で、白色粉末の3-ブロモ-9-フェニルカルバゾールを28.4g(収率88%)を得た。

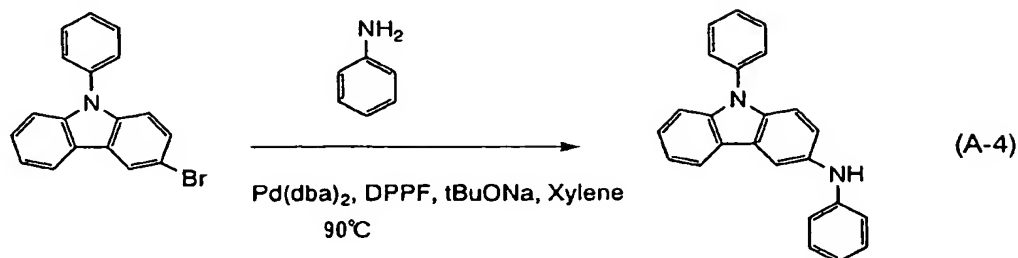
【0163】

【ステップ2】

次に、3-(N-フェニルアミノ)-9-フェニルカルバゾール（略称：PCA）の合成方法について説明する。PCAの合成スキームを（A-4）に示す。

【0164】

【化33】



【0165】

窒素下で、3-ブロモ-9-フェニルカルバゾール19g（60mmol）、ジベンジリデンアセトンパラジウム（0）340mg（0.6mmol）、1,1-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン1.6g（3.0mmol）、ナトリウム-tert-ブトキシド13g（180mmol）の混合物に、脱水キシレン110mL、アニリン7.0g（75mmol）を加えた。これを窒素雰囲気下にて90℃、7.5時間加熱撹拌した。反応終了後、この懸濁液に温トルエン約500mLを加え、これをフロリジール、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られたろ液を濃縮し、この残渣をヘキサン-酢酸エチルを加えて超音波を照射した。得られた懸濁液を濾過し、このろ物を乾燥し、クリーム色粉末の3-(N-フェニルアミノ)-9-フェニルカルバゾール15g（収率75%）を得た。NMRのデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR（300MHz、CDCl<sub>3</sub>）；δ=5.69（s、1H）、6.84（t、j=6.9、2H）、6.97（d、j=7.8、2H）、7.20-7.61（m、13H）、7.90（s、1H）、8.04（d、j=7.8、1H）。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図20に、図20における5.0~9.0ppmの部分を拡大したものを図21に示す。

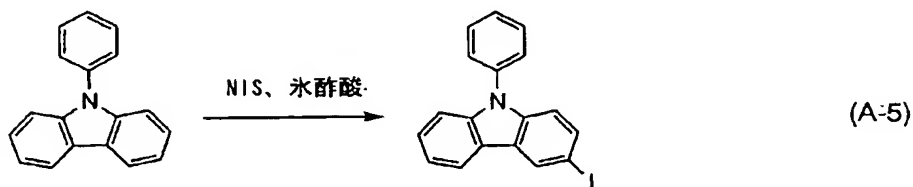
【0166】

【ステップ3】

3-ヨード-9-フェニルカルバゾールの合成方法について説明する。3-ヨード-9-フェニルカルバゾールの合成スキームを（A-5）に示す。

【0167】

【化34】



【0168】

9-フェニルカルバゾール24.3g（100mmol）を氷酢酸600mLに溶かし、N-ヨードコハク酸イミド2.2.5g（100mmol）をゆっくり加え、室温で一晩撹拌した。生じた析出物を濾過し、ろ物を飽和炭酸水素ナトリウム溶液、水、メタノール

で洗浄した後、乾燥させた。白色粉末の3-ヨード-9-フェニルカルバゾール24.7 g (収率67%)を得た。

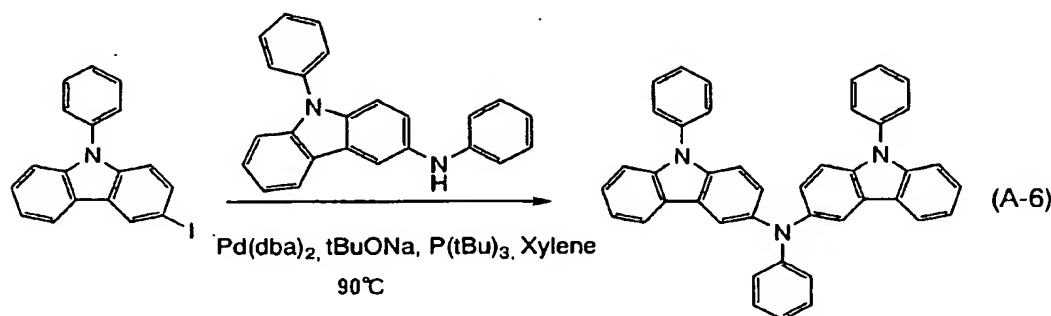
【0169】

【ステップ4】

3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCA1)の合成方法について説明する。PCzPCA1の合成スキームを(A-6)に示す。

【0170】

【化35】



【0171】

窒素下で、3-ヨード-9-フェニルカルバゾール3.7 g (10 mmol)、PCA 3.4 g (10 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム(0) 57 mg (0.1 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン49 wt%ヘキサン溶液200 mL (0.5 mmol) ナトリウム-tert-ブトキシド3.0 g (30 mmol)の混合物に、脱水キシレン40 mLを加えた。これを窒素雰囲気下にて90℃、6.5時間加熱撹拌した。反応終了後、この懸濁液にトルエン約500 mLを加え、これをフロリジル、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られたろ液を濃縮し、この残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:1)にて分取した。これを濃縮し、得られた残渣に酢酸エチル-ヘキサンを加えて再結晶を行った。クリーム色粉末の3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール3.2 g (収率56%)を得た。NMRのデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) ; δ = 6.85 (t, j = 7.5, 3H), 6.92 (d, j = 7.8, 2H), 7.17-7.70 (m, 22H), 8.05 (d, j = 2.1, 2H), 8.12 (d, j = 7.8, 2H)。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図6に、図6における6.50~8.50 ppmの部分を拡大したものを図7に示す。

【0172】

得られたPCzPCA1の熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)を行った。その結果を図14に示す。図14において、左側の縦軸は熱量(μV)を表し、右側の縦軸は重量(%; 測定開始時の重量を100%として表した重量)を表す。さらに、下側の横軸は、温度(℃)を表す。なお、測定には示差熱熱重量同時測定装置(セイコー電子工業株式会社製, TG/DTA SCC/5200型)を用い、窒素雰囲気下、10℃/minの昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係(熱重量測定)から、常圧下で、測定開始時における重量に対し95%以下の重量になる温度は、375℃であった。

【0173】

また、PCzPCA1のトルエン溶液およびPCzPCA1の薄膜の吸収スペクトルを図8に示す。図8において横軸は波長(nm)、縦軸は吸光度(任意単位)を表す。最大吸収波長はトルエン溶液の場合では320 nm、薄膜の場合で321 nmであった。また



、PCzPCA1のトルエン溶液およびPCzPCA1の薄膜の発光スペクトルを図9に示す。図9において横軸は波長(nm)、縦軸は発光強度(任意単位)を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では435nm(励起波長325nm)、薄膜の場合で443nm(励起波長380nm)であった。

#### 【0174】

また、PCzPCA1の薄膜状態におけるHOMO準位とLUMO準位の測定を行った。HOMO準位の値は、光電子分光装置(理研計器(株)製、AC-2)を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を、負の値に換算することにより得た。また、LUMO準位の値は、図8における薄膜の吸収端をエネルギーギャップとし、HOMO準位の値に加算することにより得た。その結果、HOMO準位とLUMO準位はそれぞれ-5.17eVと-1.82eVであった。

#### 【0175】

また、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定により、PCzPCA1の酸化反応特性について調べた。なお測定には、電気化学アナライザー(ビー・エー・エス(株)製、型番:ALSモデル600A)を用いた。

#### 【0176】

CV測定における溶液は、溶媒として脱水ジメチルホルムアミド(DMF)を用い、支持電解質である過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム( $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ )を10mmol/Lの濃度となるように溶解させ、さらに測定対象であるPCzPCA1を1mmol/Lの濃度となるように溶解させて調製した。また、作用電極としては白金電極(ビー・エー・エス(株)製、PTE白金電極)を、補助電極としては白金電極(ビー・エー・エス(株)製、VC-3用Ptカウンター電極(5cm))を、基準電極としてはAg/Ag<sup>+</sup>電極(ビー・エー・エス(株)製、RE5非水溶媒系参照電極)をそれぞれ用いた。

#### 【0177】

酸化反応特性については次のようにして調べた。

基準電極に対する作用電極の電位を-0.16から0.5Vまで変化させた後、0.5Vから-0.16Vまで変化させる走査を1サイクルとし、100サイクル測定した。なお、CV測定のスキャン速度は0.1V/sに設定した。

#### 【0178】

PCzPCA1の酸化反応特性について調べた結果を図16に示す。図16において、横軸は基準電極に対する作用電極の電位(V)を表し、縦軸は作用電極と補助電極との間に流れた電流値( $1 \times 10^{-6}$ A)を表す。

図16から酸化電位は0.27V(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>電極)であることが分かった。また、100サイクルもの走査を繰り返しているにもかかわらず、酸化反応においてはCV曲線のピーク位置やピーク強度にほとんど変化が見られない。このことから、本発明のカルバゾール誘導体は酸化反応に対して極めて安定であることが分かった。

#### 【0179】

また、得られた化合物PCzPCA1のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置(DSC: Differential Scanning Calorimetry、パーキンエルマー製、型番:Pyris1 DSC)を用いて調べた。DSCによる測定結果を図18に示す。測定結果から、得られた化合物のガラス転移温度は112℃であることが分かった。このように、得られた化合物は、112℃という高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、図18において、得られた化合物の結晶化を表すピークは存在せず、得られた化合物は結晶化し難い物質であることが分かった。

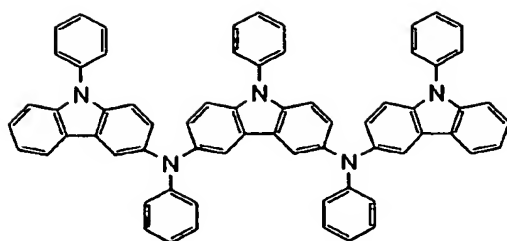
#### 【実施例2】

#### 【0180】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式(36)で示される3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称:PCzPCA2)の合成方法について説明する。

【0181】

【化36】



(36)

【0182】

【ステップ1】

3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾールの合成方法について説明する。3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾールの合成スキームを(A-7)に示す。

【0183】

【化37】



(A-7)

【0184】

9-フェニルカルバゾール 24.3 g (100 mmol) を氷酢酸 700 ml に溶かし、N-ヨードコハク酸イミド 44.9 g (200 mmol) をゆっくり加え、室温で一晩攪拌した。生じた析出物を濾過し、ろ物を飽和炭酸水素ナトリウム溶液、水、メタノールで洗浄した後、乾燥させた。白色粉末の3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾール 47.0 g (収率95%)を得た。

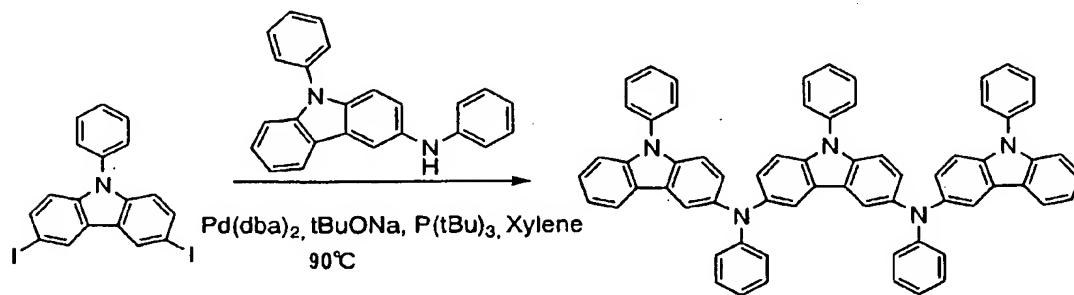
【0185】

【ステップ2】

3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称: PCzPCA2)の合成方法について説明する。PCzPCA2の合成スキームを(A-8)に示す。

【0186】

【化38】



(A-8)

【0187】

窒素下で、3,6-ジヨード-9-フェニルカルバゾール 2.5 g (5 mmol)、P

CA 3.4 g (10 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム(0) 30 mg (0.05 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン 49 w% ヘキサン溶液 200 mL (0.5 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド 3.0 g (30 mmol) の混合物に、脱水キシレン 30 mL を加えた。これを窒素雰囲気下にて 90℃、6.5 時間加熱攪拌した。反応終了後、この懸濁液にトルエン約 500 mL を加え、これをフロリジェル、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られたろ液を濃縮し、この残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:1)にて分取した。これを濃縮し、得られた残渣に酢酸エチル-ヘキサンを加えて再結晶を行った。クリーム色粉末の 3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾール 2.5 g (収率 55%) を得た。NMR のデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6.74–6.80 (m, 6H)、7.08–7.64 (m, 33H)、7.94–8.04 (m, 6H)。また、<sup>1</sup>H NMR のチャートを図 10 に、図 10 における 6.50–8.50 ppm の部分を拡大したものを図 11 に示す。

#### 【0188】

得られた PCzPCA2 の熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis) を行った。その結果を図 15 に示す。図 15 において、左側の縦軸は熱量 (μV) を表し、右側の縦軸は重量 (%) ; 測定開始時の重量を 100% として表した重量) を表す。さらに、下側の横軸は、温度 (℃) を表す。なお、測定には示差熱重量同時測定装置 (セイコー電子工業株式会社製、TG/DTA SCC/5200 型) を用い、窒素雰囲気下、10℃/min の昇温速度で熱物性を評価した。その結果、重量と温度の関係 (熱重量測定) から、常圧下で、測定開始時における重量に対し 95% 以下の重量になる温度は、476℃ であった。

#### 【0189】

また、PCzPCA2 のトルエン溶液および PCzPCA2 の薄膜の吸収スペクトルを図 12 に示す。図 12 において横軸は波長 (nm)、縦軸は吸光度 (任意単位) を表す。最大吸収波長はトルエン溶液の場合では 320 nm、薄膜の場合では 320 nm であった。また、PCzPCA2 のトルエン溶液および薄膜の発光スペクトルを図 13 に示す。図 13 において横軸は波長 (nm)、縦軸は発光強度 (任意単位) を表す。最大発光波長はトルエン溶液の場合では 442 nm (励起波長 325 nm)、薄膜の場合で 449 nm (励起波長 320 nm) であった。

#### 【0190】

また、PCzPCA2 の薄膜状態における HOMO 準位と LUMO 準位の測定を行った。HOMO 準位の値は、光電子分光装置 (理研計器社製、AC-2) を用いて測定したイオン化ポテンシャルの値を、負の値に換算することにより得た。また、LUMO 準位の値は、図 12 における薄膜の吸収端をエネルギーギャップとし、HOMO 準位の値に加算することにより得た。その結果、HOMO 準位と LUMO 準位はそれぞれ -5.10 eV と -1.75 eV であった。

#### 【0191】

また、サイクリックボルタンメトリ (CV) 測定により、PCzPCA2 の酸化特性について調べた。なお測定には、電気化学アナライザー (ビー・エー・エス (株) 製、型番: ALS モデル 600A) を用いた。

#### 【0192】

CV 測定における溶液は、溶媒として脱水ジメチルホルムアミド (DMF) を用い、支持電解質である過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム (n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) を 100 mmol/L の濃度となるように溶解させ、さらに測定対象である PCzPCA2 を 1 mmol/L の濃度となるように溶解させて調製した。また、作用電極としては白金電極 (ビー・エー・エス (株) 製、PTE 白金電極) を、補助電極としては白金電極 (ビー・エー・エス (株) 製、VC-3 用 Pt カウンター電極 (5 cm)) を、基準電極としては

Ag/Ag<sup>+</sup>電極（ビー・エー・エス（株）製、RE5非水溶媒系参照電極）をそれぞれ用いた。

#### 【0193】

酸化反応特性については次のようにして調べた。基準電極に対する作用電極の電位を-0.01から0.33Vまで変化させた後、0.33Vから-0.01Vまで変化させる走査を1サイクルとし、100サイクル測定した。なお、CV測定のスキャン速度は0.1V/sに設定した。

#### 【0194】

PCzPCA2の酸化反応特性について調べた結果を図17に示す。図17において、横軸は基準電極に対する作用電極の電位（V）を表し、縦軸は作用電極と補助電極との間に流れた電流値（ $1 \times 10^{-6}$  A）を表す。

図17から酸化電位は0.22V（vs. Ag/Ag<sup>+</sup>電極）であることが分かった。また、100サイクルもの走査を繰り返しているにもかかわらず、酸化反応においてはCV曲線のピーク位置やピーク強度にほとんど変化が見られない。このことから、本発明のカルバゾール誘導体は酸化に対して極めて安定であることが分かった。

#### 【0195】

また、得られた化合物PCzPCA2のガラス転移温度について、示差走査熱量分析装置（DSC：Differential Scanning Calorimetry、パーキンエルマー製、型番：Pyris1 DSC）を用いて調べた。DSCによる測定結果を図19に示す。測定結果から、得られた化合物のガラス転移温度は168℃であることが分かった。このように、得られた化合物は、168℃という高いガラス転移温度を示し、良好な耐熱性を有するものである。また、図19において、得られた化合物の結晶化を表すピークは存在せず、得られた化合物は結晶化し難い物質であることが分かった。

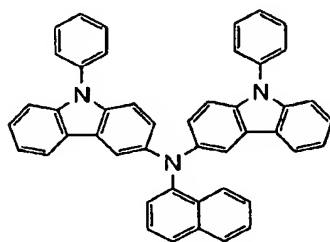
#### 【実施例3】

#### 【0196】

本発明のカルバゾール誘導体の一例として、構造式（15）で示される3-【N-（1-ナフチル）-N-（9-フェニルカルバゾール-3-イル）アミノ】-9-フェニルカルバゾール（略称：PCzPCN1）の合成方法について説明する。

#### 【0197】

#### 【化39】



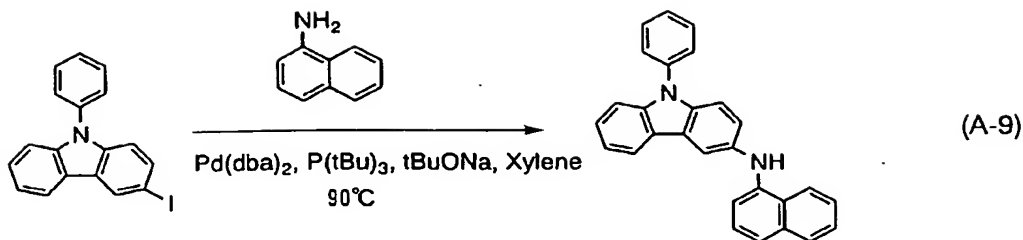
(15)

#### 【0198】

#### 【ステップ1】

まず、3-【N-（1-ナフチル）アミノ】-9-フェニルカルバゾール（略称：PCN）の合成方法について説明する。PCNの合成スキームを（A-9）に示す。

#### 【0199】



## 【0200】

窒素下で、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールの3.7 g (10 mmol)、1-アミノナフタレン1.6 g (5 mmol)、ジベンジリデンアセトンパラジウム(0) 60 mg (0.1 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン49 w%ヘキサン溶液200 mL (0.5 mmol) ナトリウム-tert-ブトキシド3 g (30 mmol)の混合物に、脱水キシレン12 mLを加えた。これを窒素雰囲気下にて90℃、7時間加熱撹拌した。反応終了後、この懸濁液に温トルエン約200 mLを加え、これをフロリジール、アルミナ、セライトを通して濾過した。得られたろ液を濃縮し、この残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン：ヘキサン=1：1)にて分取した。これを濃縮し、得られた残渣を酢酸エチル-ヘキサンで再結晶を行った。クリーム色粉末の3-[N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールを得た。1.5 g、収率79%だった。NMRのデータを以下に示す。 $^1\text{H}$  NMR (300 MHz、DMSO-d) $^1\text{H}$  ;  $\delta$  = 7.13–7.71 (m、15H)、7.85–7.88 (m、1H)、8.03 (s、1H)、8.15 (d、 $j$  = 7.8、1H)、8.24 (s、1H)、8.36–8.39 (m、1H)。また、 $^1\text{H}$  NMRのチャートを図22に、図22における6.50～8.50 ppmの部分を拡大したものを図23に示す。

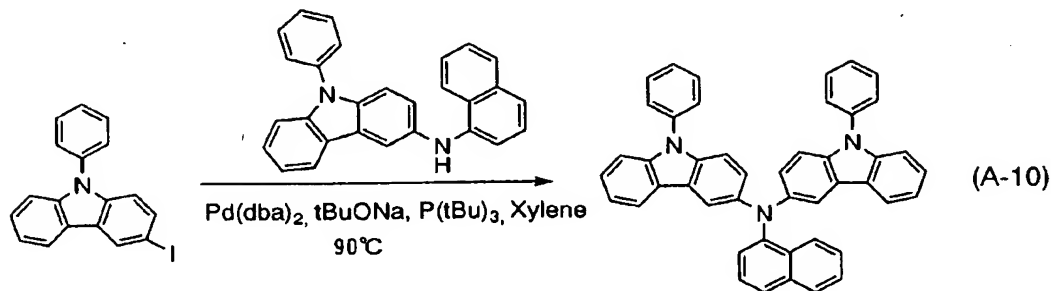
## 【0201】

## 【ステップ2】

次に、3-[N-(1-ナフチル)-N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)アミノ]-9-フェニルカルバゾール(略称：PCzPCN1)の合成方法について説明する。PCzPCN1の合成スキームを(A-10)に示す。

## 【0202】

## 【化41】



## 【0203】

窒素下で、3-ヨード-9-フェニルカルバゾールの1.8 g (5 mmol)、PCN 2.5 g (6.6 mmol) ジベンジリデンアセトンパラジウム(0) 30 mg (0.05 mmol)、トリ-tert-ブチルホスフィン49 w%ヘキサン溶液200 mL (0.5 mmol) ナトリウム-tert-ブトキシド700 mg (7 mmol)の混合物に、脱水キシレン7 mLを加えた。これを窒素雰囲気下にて90℃、4.5時間加熱撹拌した。反応終了後、この懸濁液に温トルエン約500 mLを加え、これをフロリジール、

アルミナ、セライトを通して濾過した。得られたろ液を濃縮し、この残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（トルエン：ヘキサン＝１：１）にて分取した。これを濃縮し、得られた残渣を酢酸エチル－ヘキサンで再結晶を行った。黄色粉末のPCzPCN1 2・1g（収率62%）を得た。NMRのデータを以下に示す。<sup>1</sup>H NMR（300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>）：δ＝7.04－7.65（m、24H）、7.78（d、j＝8.4、1H）、7.82（d、j＝2.1、2H）、7.88（d、j＝7.8、2H）、7.95（d、j＝8.4、1H）、8.10（d、j＝9.0、1H）。また、<sup>1</sup>H NMRのチャートを図24に、図24における6.50～8.50ppmの部分を拡大したものを図25に示す。

#### 【0204】

得られたPCzPCN1の熱重量測定－示差熱分析（TG-DTA：Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）を実施例1および実施例2と同様に行った。その結果、重量と温度の関係（熱重量測定）から、常圧下で、測定開始時における重量に対し95%以下の重量になる温度は、400℃であった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0205】

【図1】本発明の発光素子について説明する図。

【図2】本発明の発光素子について説明する図。

【図3】本発明の発光素子について説明する図。

【図4】発光装置について説明する図。

【図5】電気機器について説明する図。

【図6】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図7】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図8】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの吸収スペクトルを示す図。

【図9】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの発光スペクトルを示す図。

【図10】本発明のカルバゾール誘導体である3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図11】本発明のカルバゾール誘導体である3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図12】本発明のカルバゾール誘導体である3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの吸収スペクトルを示す図。

【図13】本発明のカルバゾール誘導体である3,6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの発光スペクトルを示す図。

【図14】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの熱重量測定結果を示す図。

【図15】本発明のカルバゾール誘導体である3,6-ビス[N-(9-フェニルカ

ルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの熱重量測定結果を示す図。

【図16】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールのC V特性を示す図。

【図17】本発明のカルバゾール誘導体である3, 6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールのC V特性を示す図。

【図18】本発明のカルバゾール誘導体である3-[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの示唆走査熱量分析した測定結果を示す図。

【図19】本発明のカルバゾール誘導体である3, 6-ビス[N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)-N-フェニルアミノ]-9-フェニルカルバゾールの示唆走査熱量分析した測定結果を示す図。

【図20】3-(N-フェニルアミノ)-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図21】3-(N-フェニルアミノ)-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図22】3-[N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図23】3-[N-(1-ナフチル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

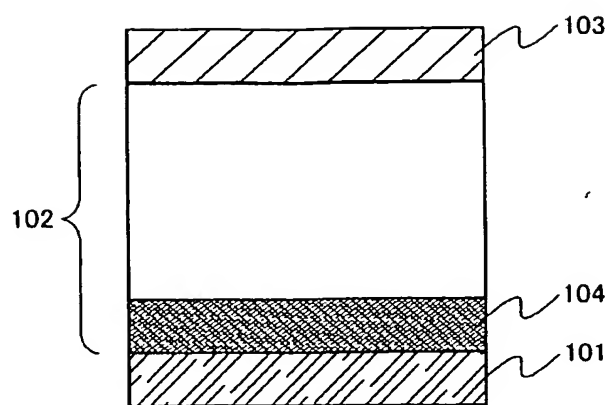
【図24】3-[N-(1-ナフチル)-N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

【図25】3-[N-(1-ナフチル)-N-(9-フェニルカルバゾール-3-イル)アミノ]-9-フェニルカルバゾールの<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す図。

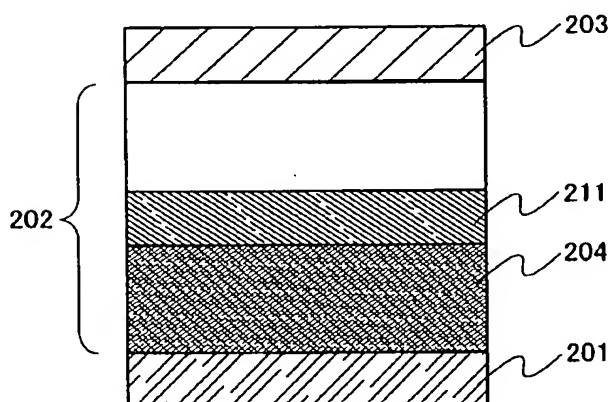
#### 【符号の説明】

##### 【0206】

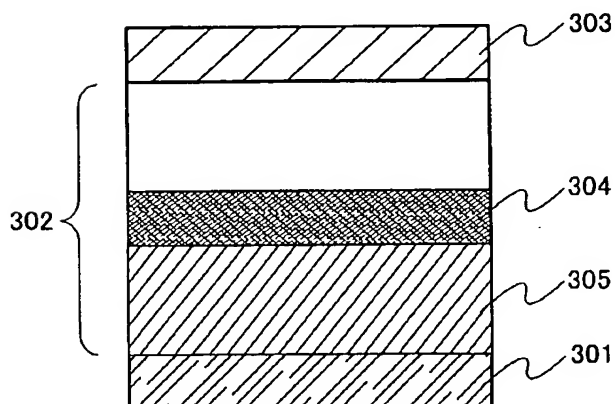
- |     |          |
|-----|----------|
| 101 | 第1の電極    |
| 103 | 第2の電極    |
| 102 | 発光物質を含む層 |
| 104 | 陽極と接する層  |



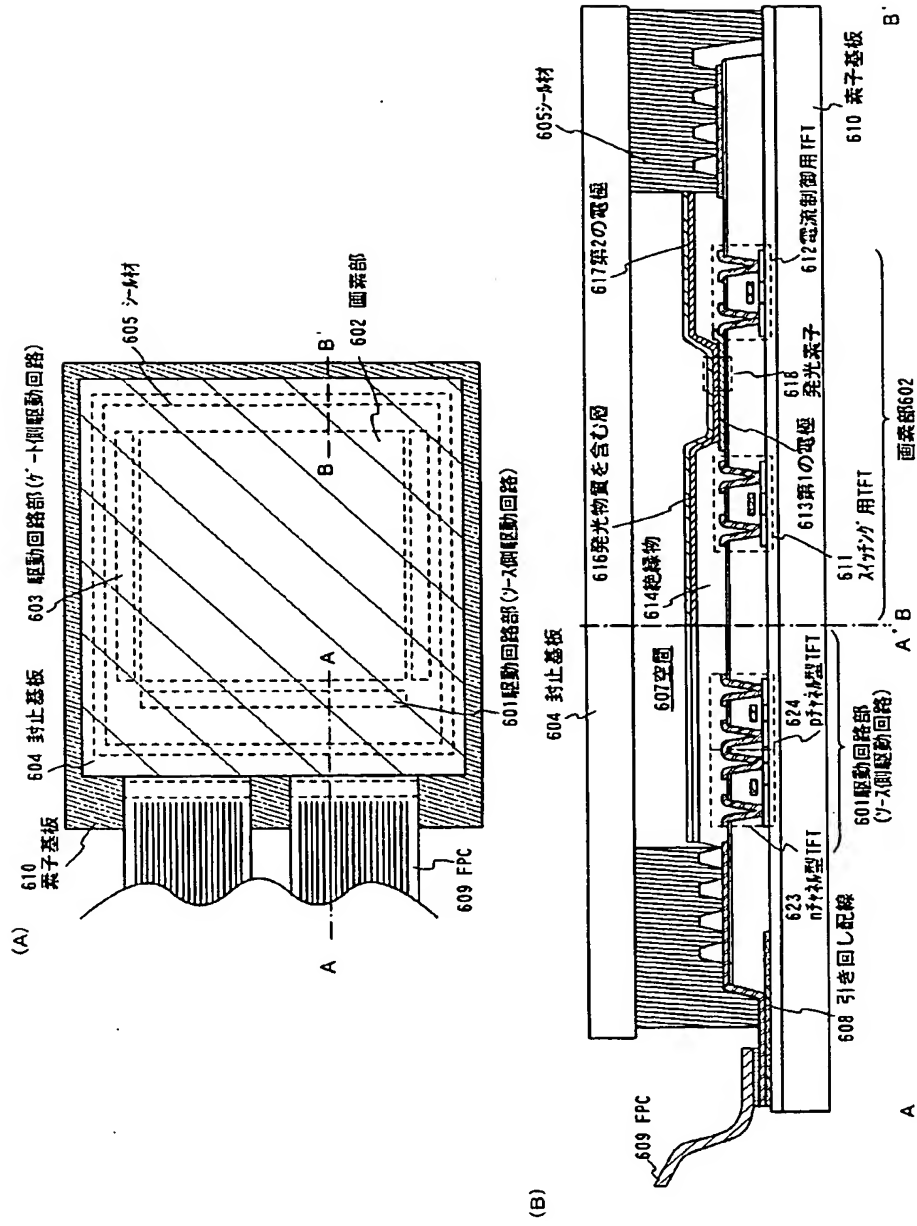
【図 2】

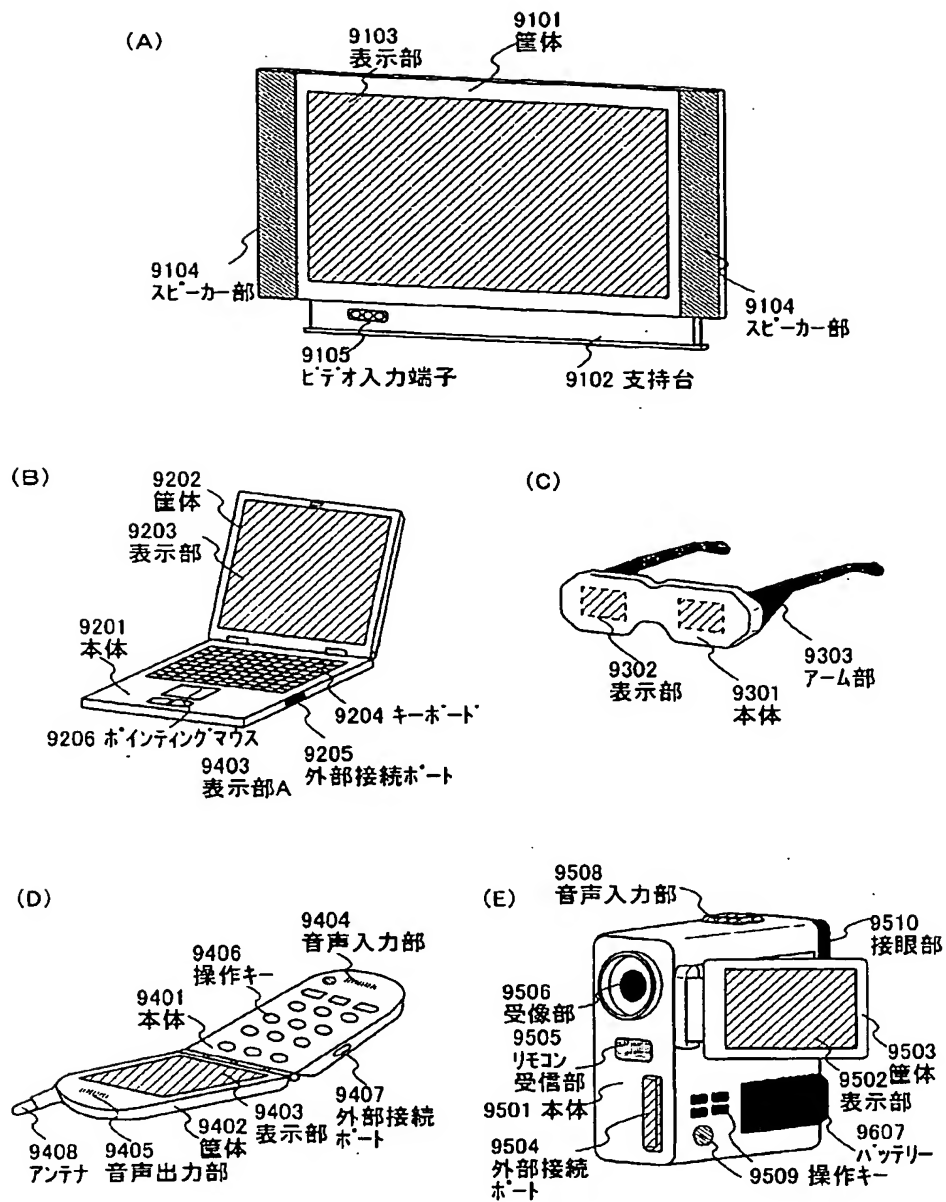


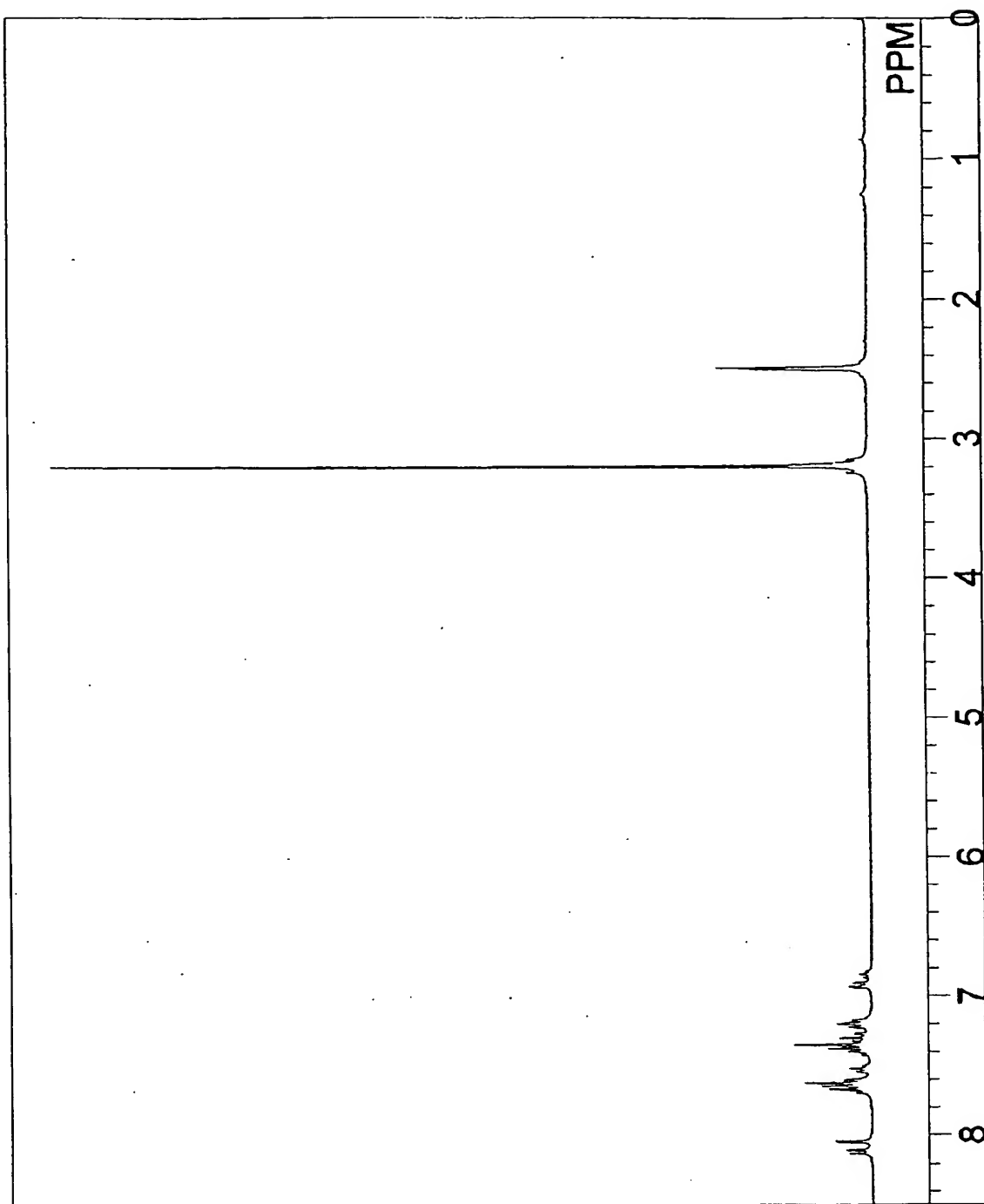
【図 3】

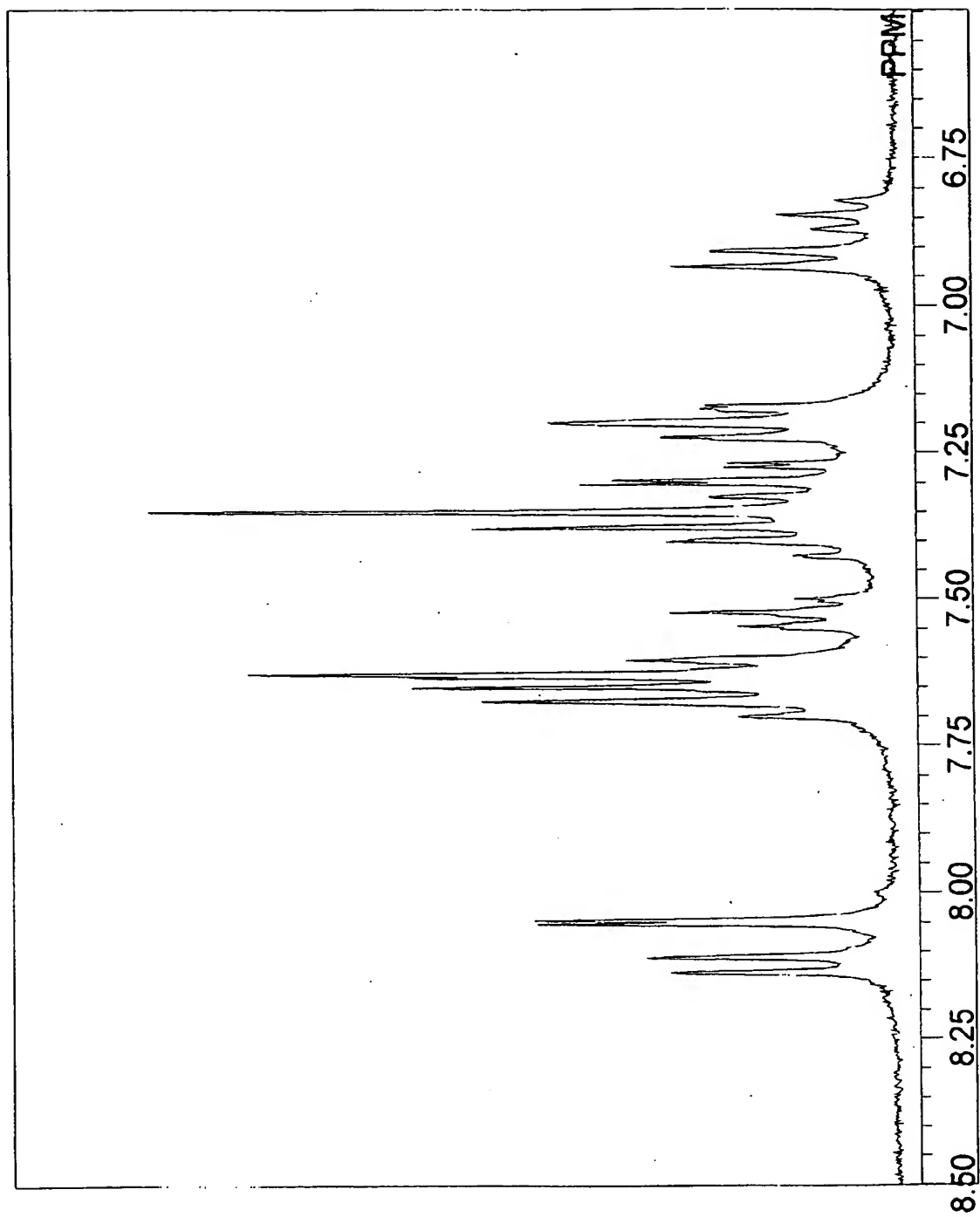




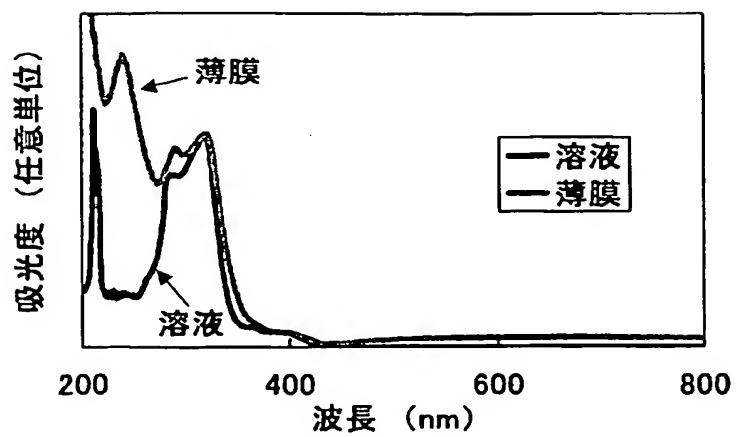




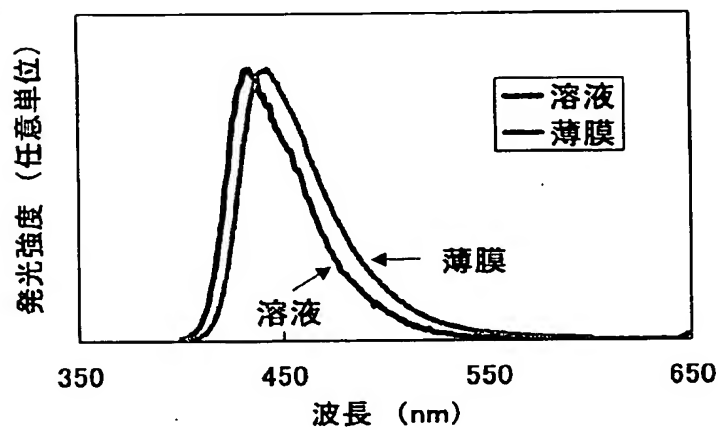


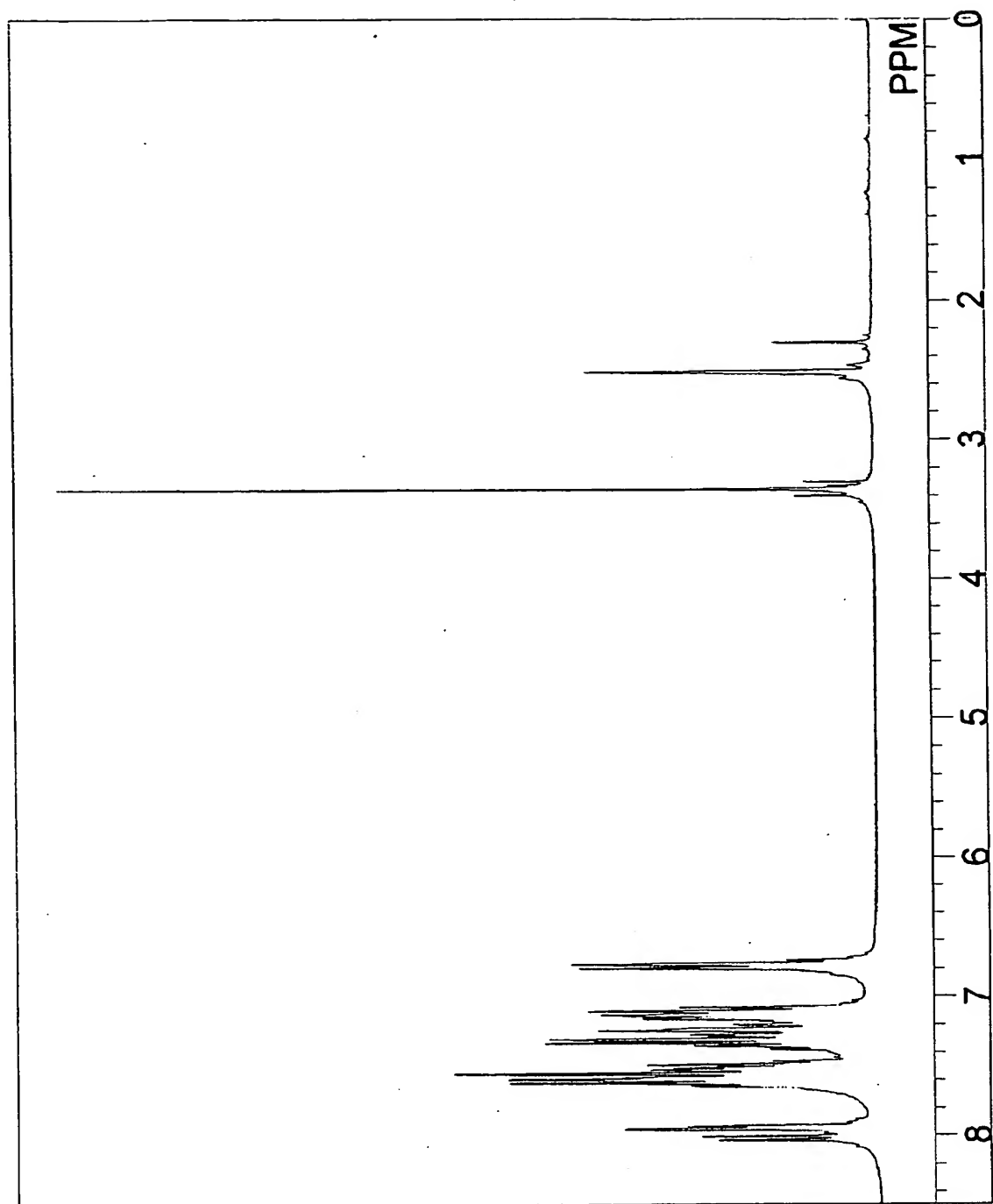


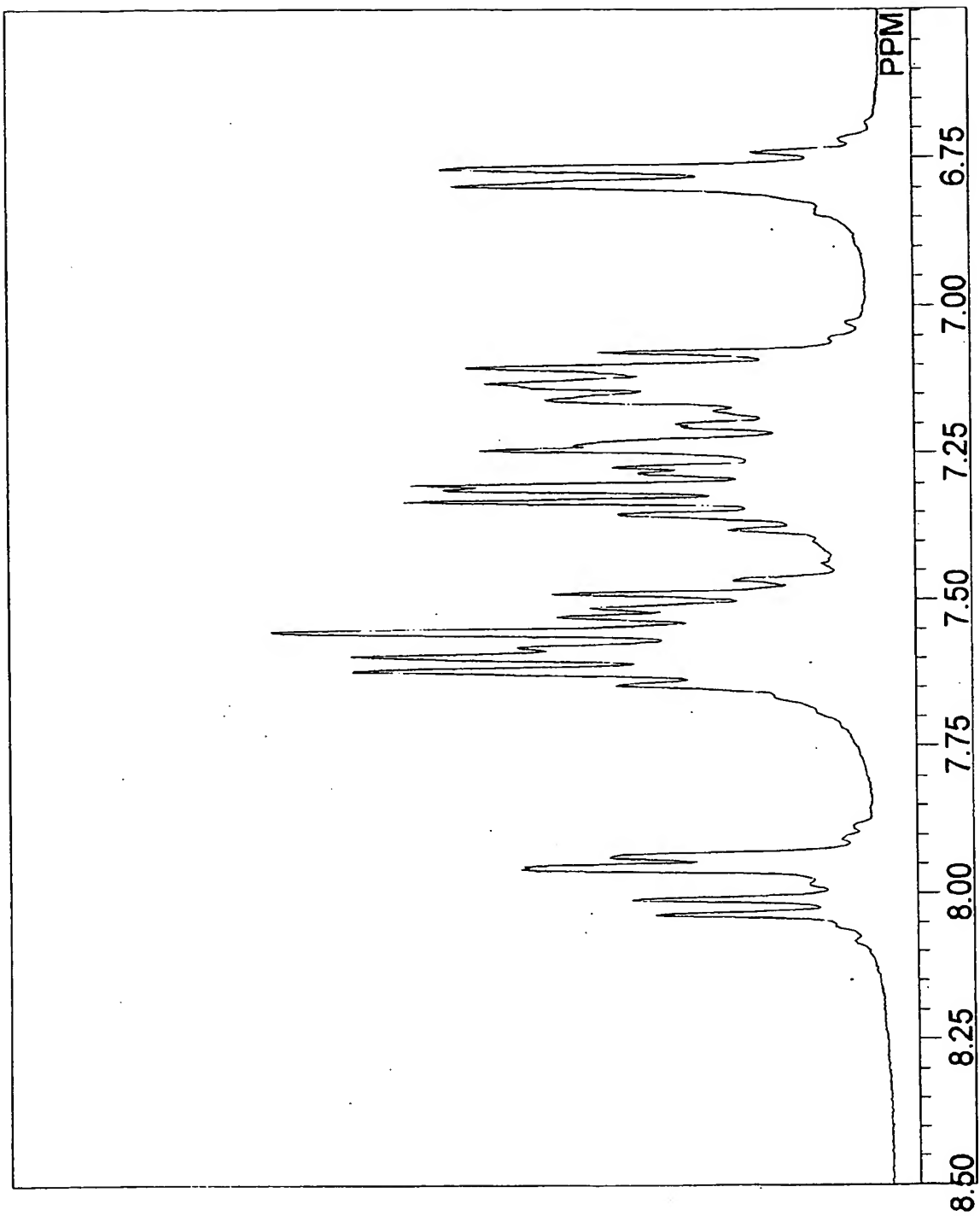
【图 8】



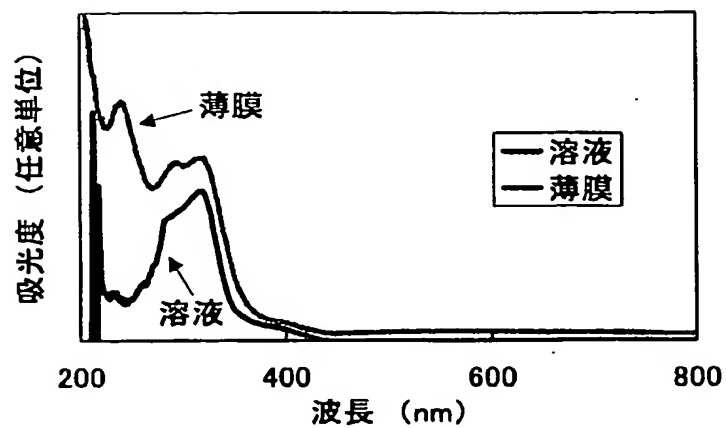
【图 9】



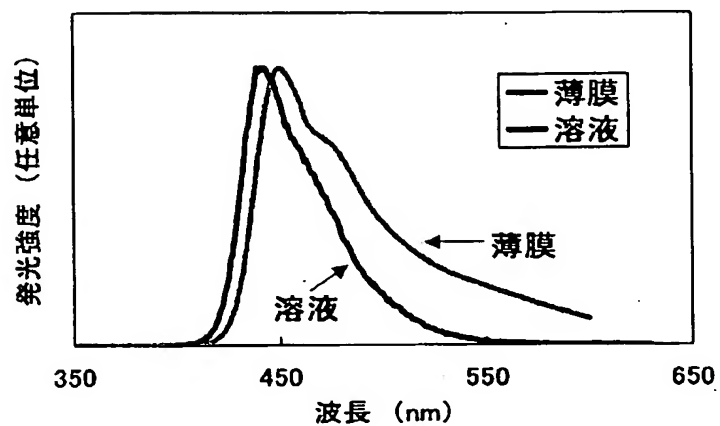




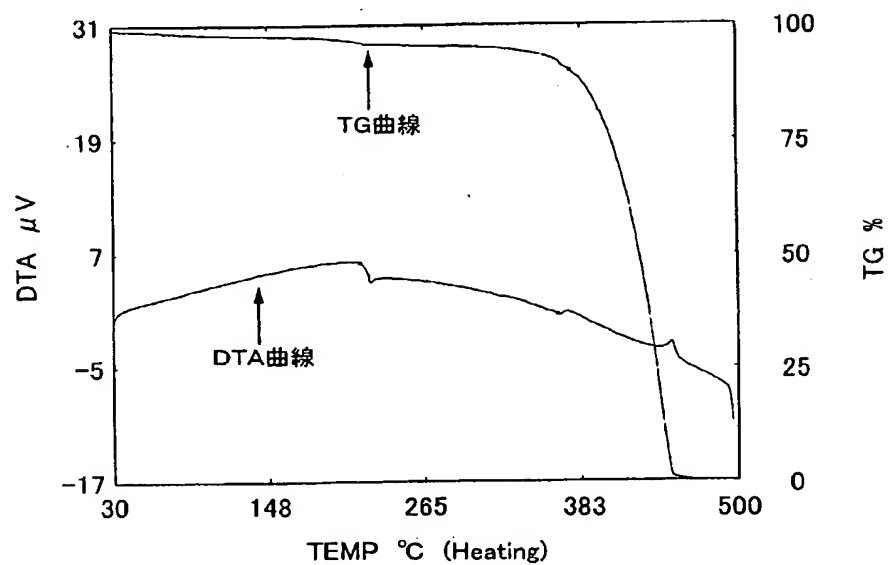
【圖 1 2】



【圖 1 3】

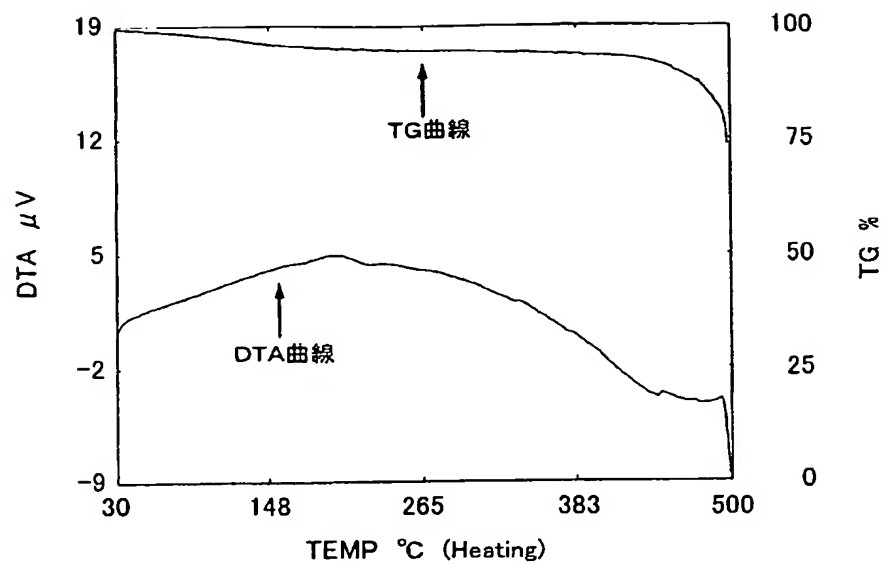


【圖 1 4】

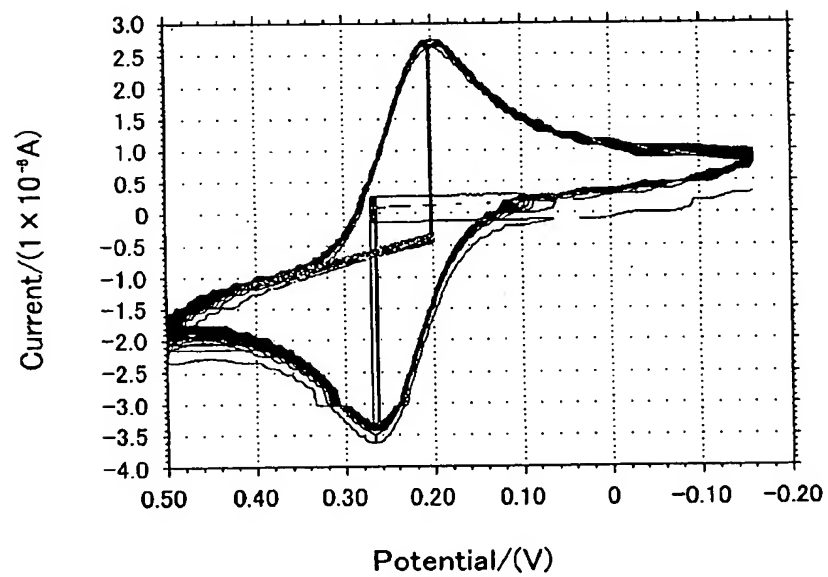




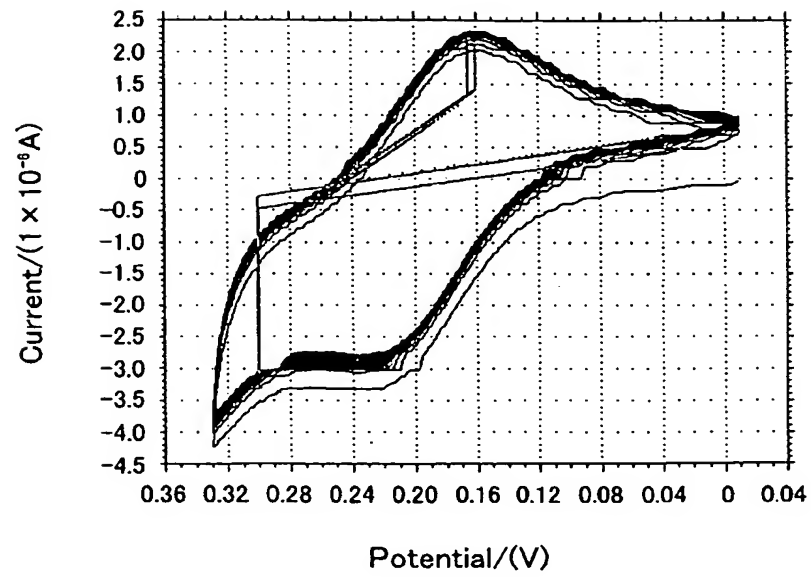
【图 1 5】



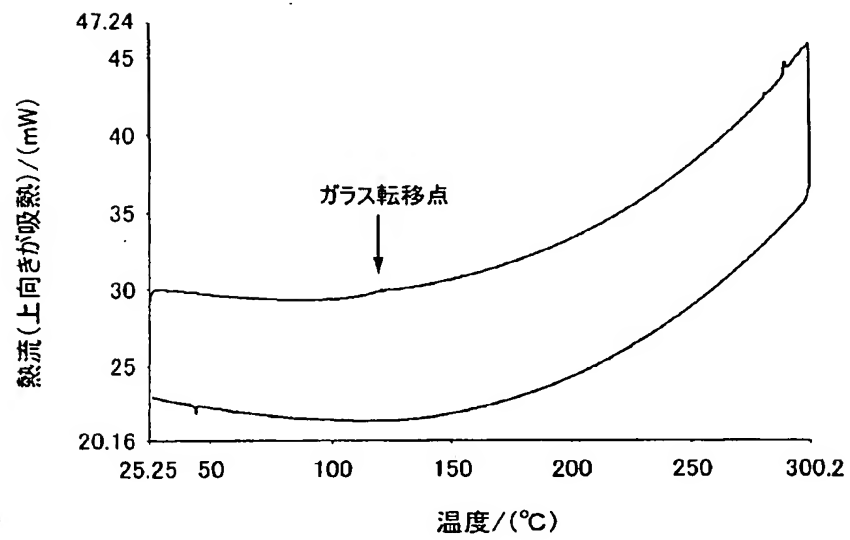
【图 1 6】



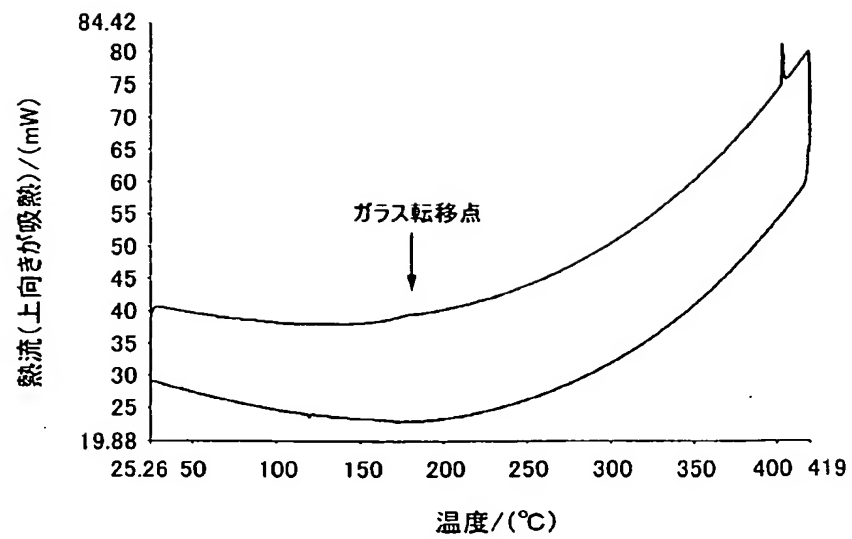
【図 17】

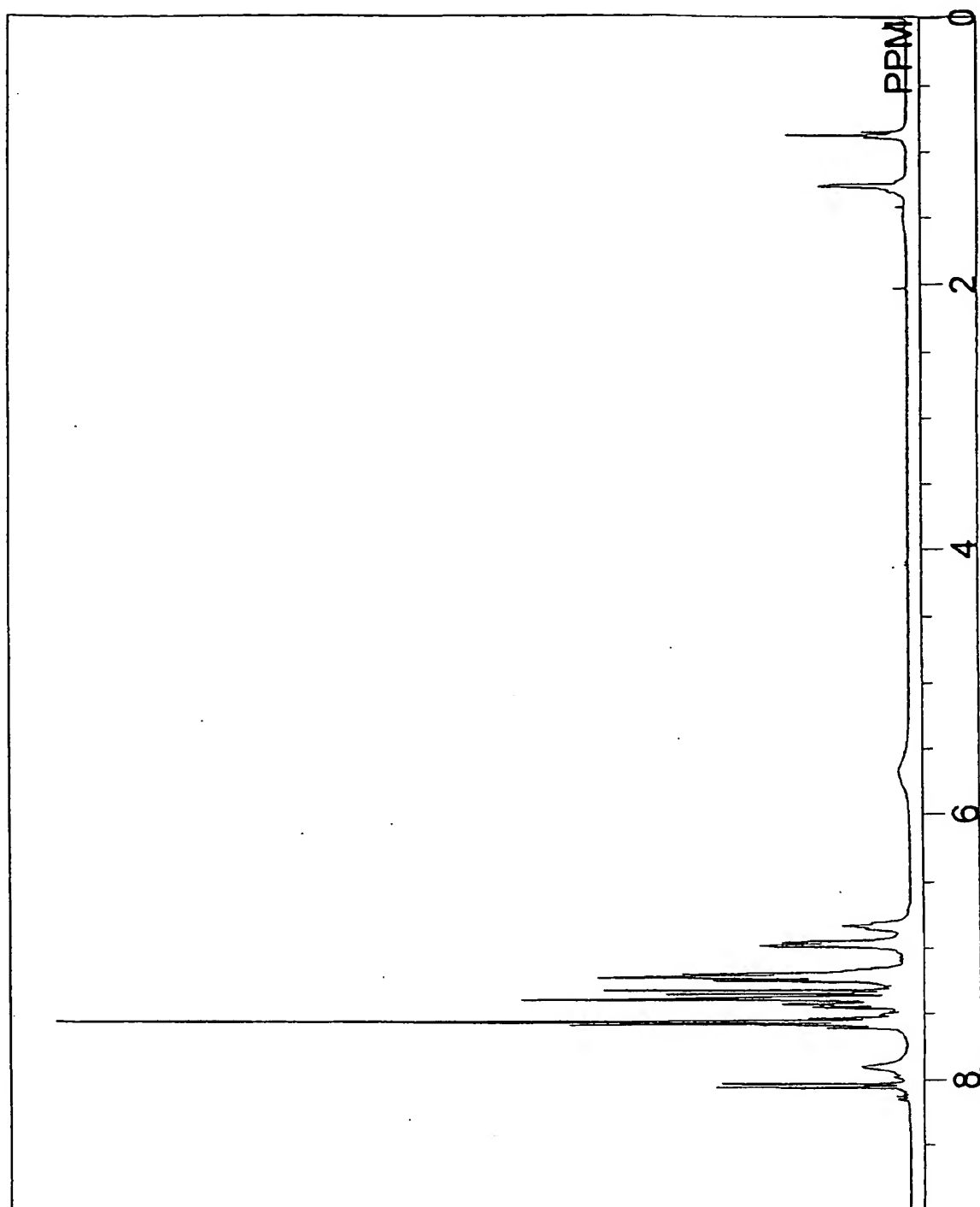


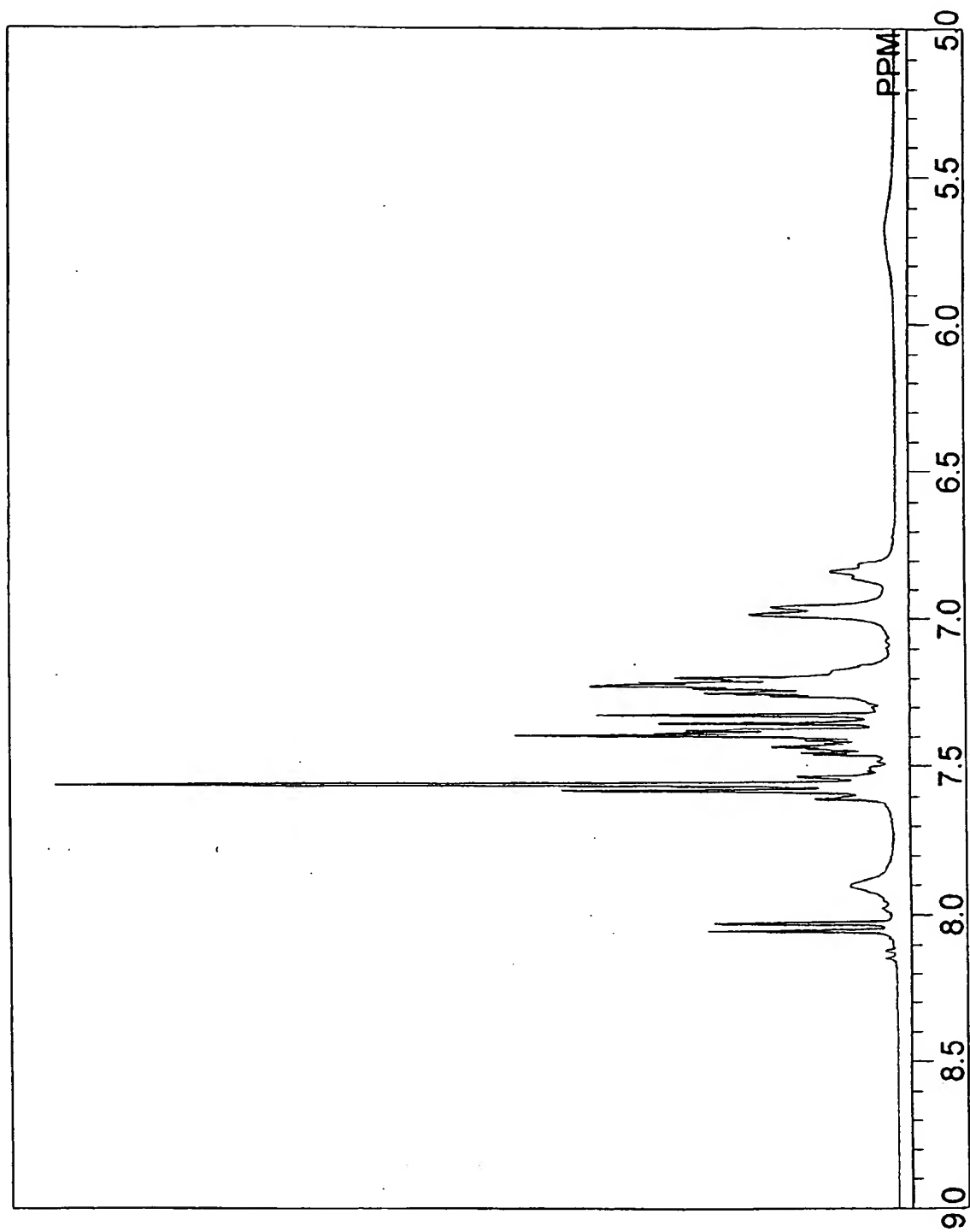
【図 18】

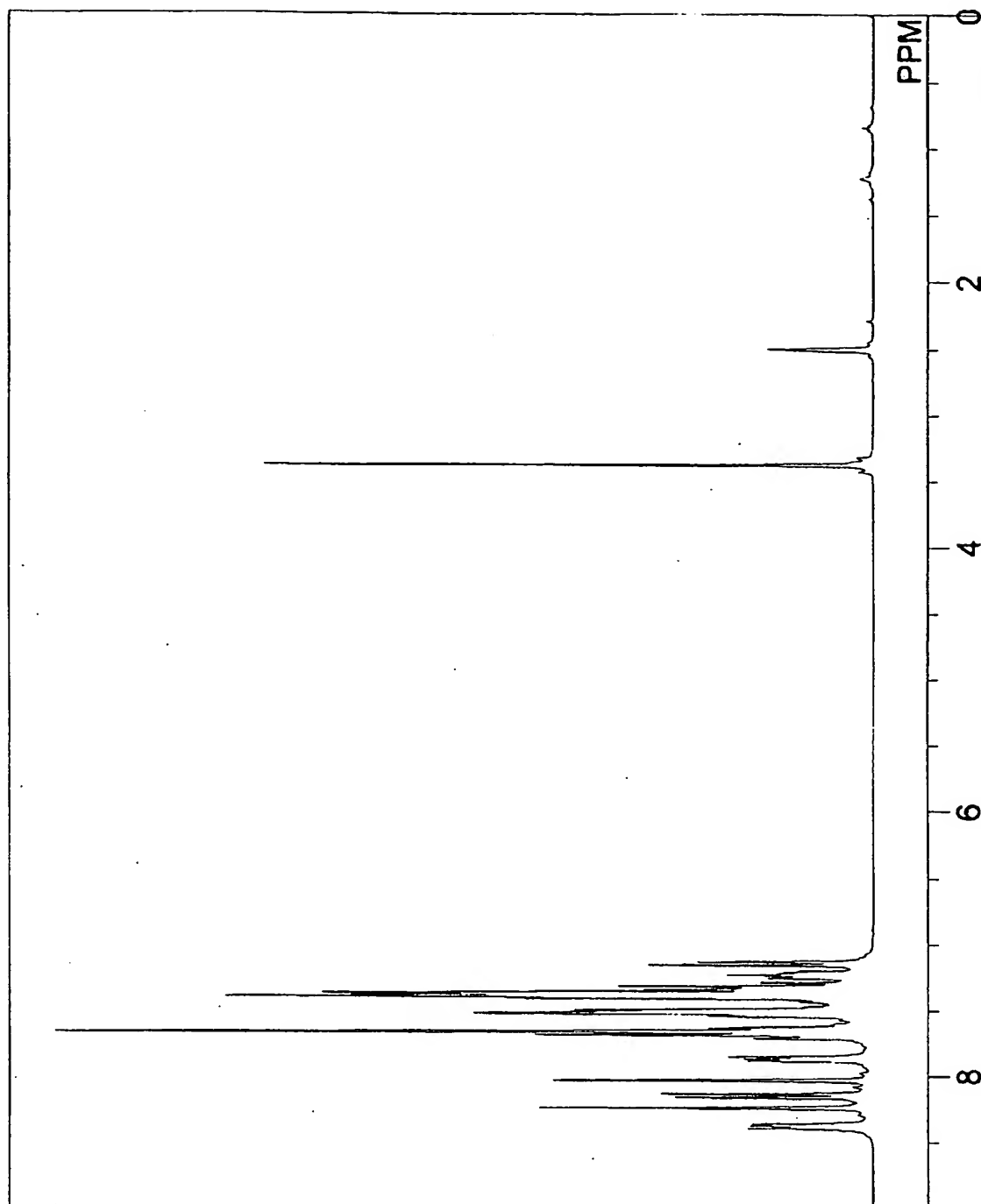


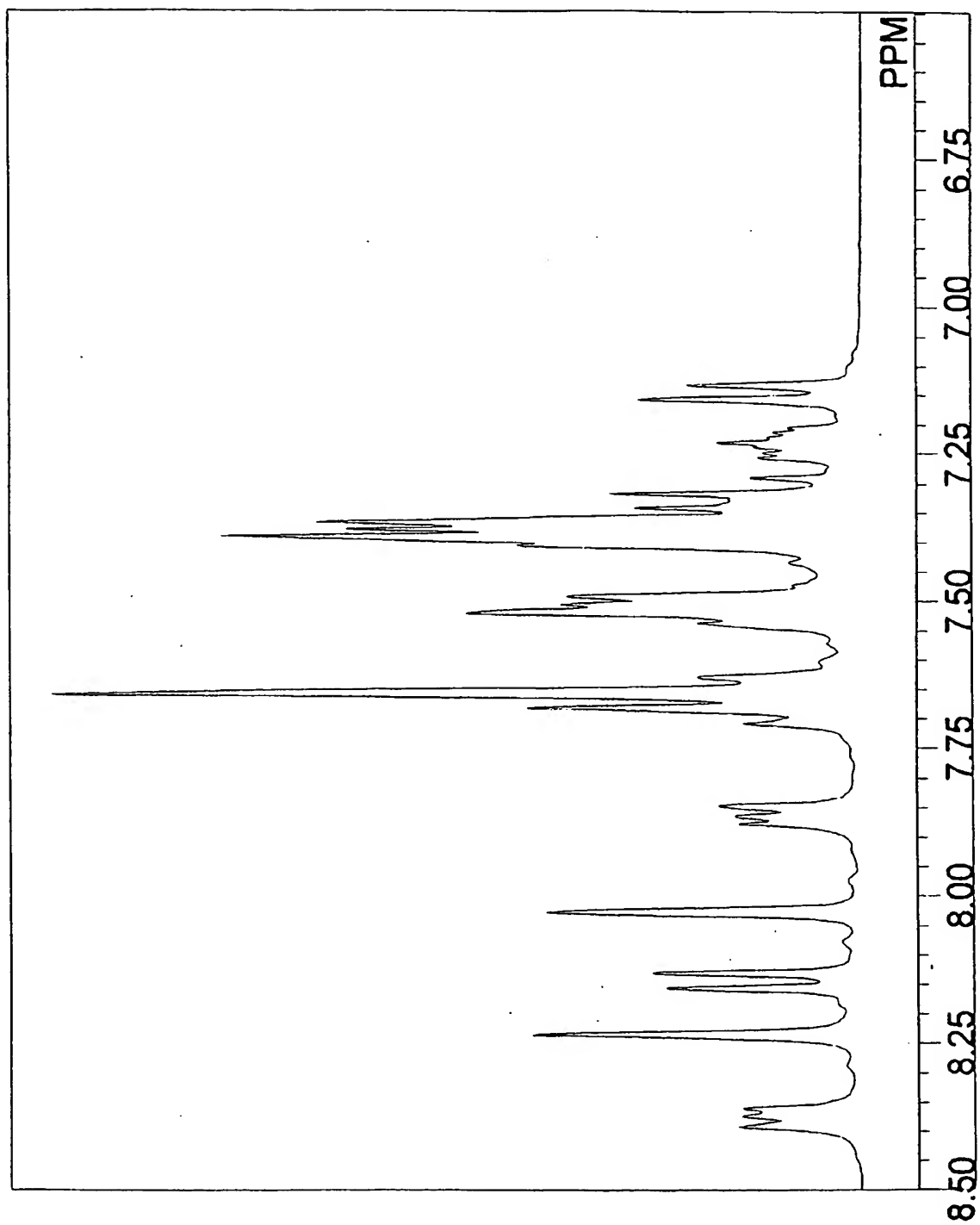
【図 1 9】

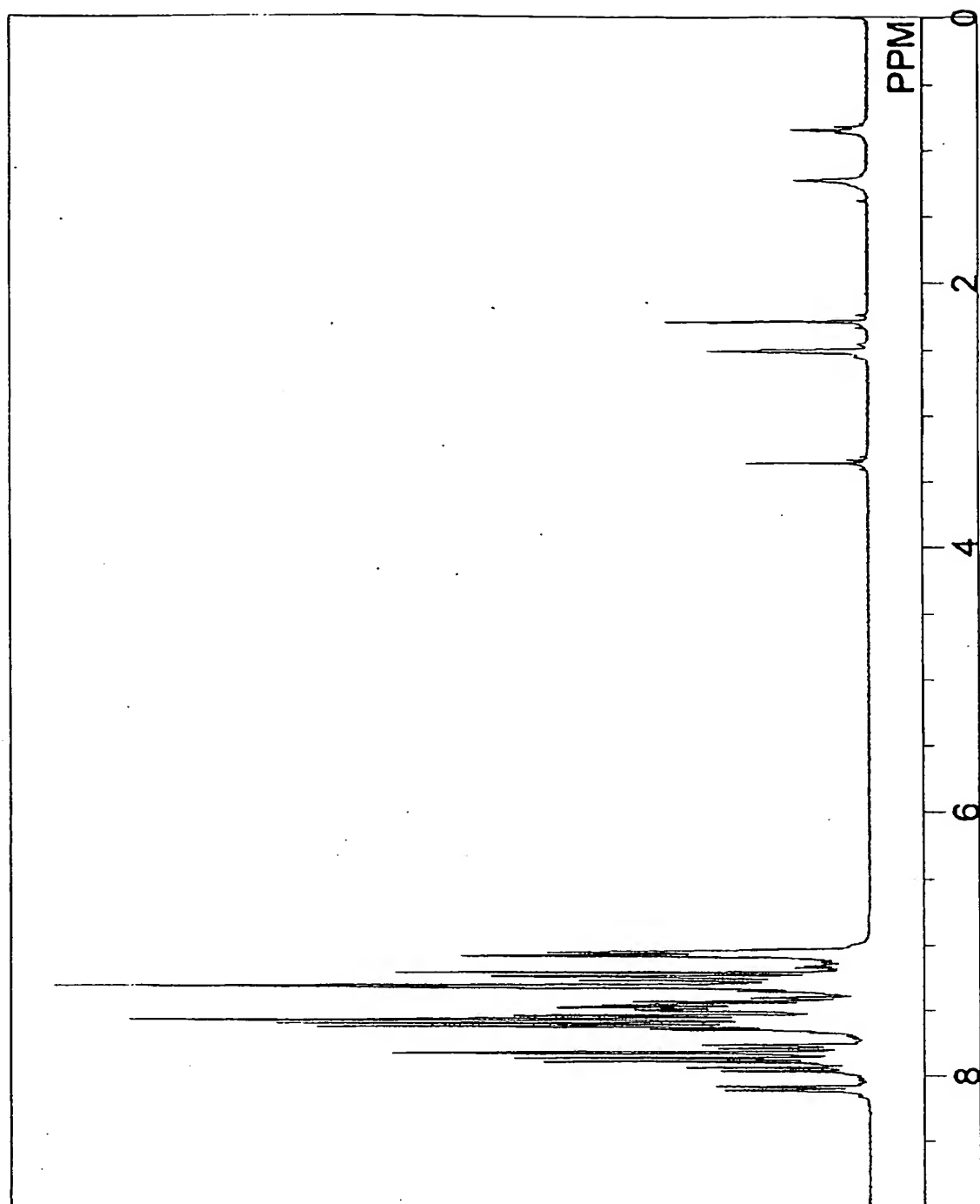




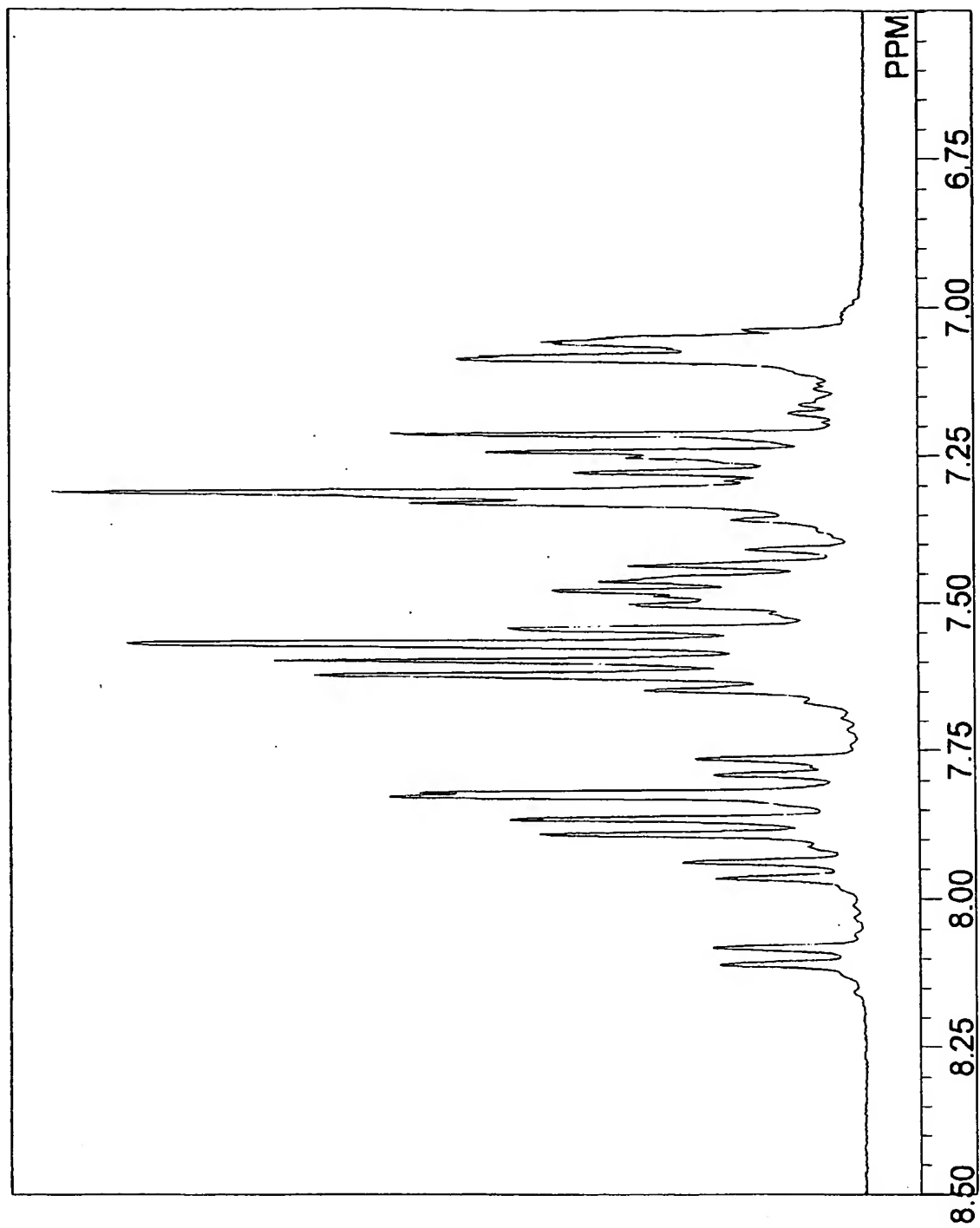












【書類名】 要約書

【要約】

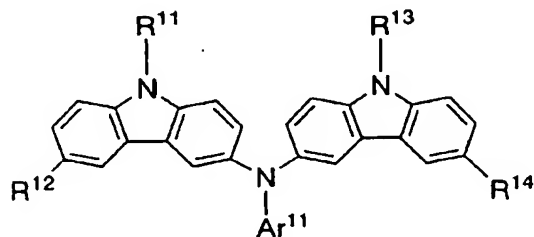
【課題】

本発明は、正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料を提供することを目的とする。また、正孔注入性および正孔輸送性に優れた材料を用いた発光素子および発光装置を提供することを目的とする。

【解決手段】

本発明は、一般式（１）で表されるカルバゾール誘導体を提供する。本発明のカルバゾール誘導体は、正孔注入性、正孔輸送性に優れている。また、本発明のカルバゾール誘導体を発光素子および発光装置に適用することで、駆動電圧の低減、発光効率の向上、長寿命化、信頼性の向上を実現することができる。

【化１】



(1)

出願人履歴

000153878

19900817

新規登録

神奈川県厚木市長谷398番地  
株式会社半導体エネルギー研究所